

**SYNTHESEN, CHARAKTERISIERUNG UND ELEKTRISCHE
EIGENSCHAFTEN OLIGOMERER UND POLYMERER
FLUORENSYSTEME ENTHALTENDER VINYLENE**

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Karl-Heinz Hatscher
aus Glatz

1977

**SYNTHESEN, CHARAKTERISIERUNG UND ELEKTRISCHE
EIGENSCHAFTEN OLIGOMERER UND POLYMERER
FLUORENSYSTEME ENTHALTENDER VINYLENE**

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin



vorgelegt von
Karl-Heinz Hatscher
aus Glatz

1. Gutachter : Prof. Dr. G. Kossmehl

2. Gutachter : Prof. Dr. G. Manecke



19. 10. 77

Tag der mündlichen Prüfung:

Tag der Promotion:



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Kossmehl im Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin im Fachbereich 21 angefertigt.

Für die Auswahl des Themas und die stets fördernde Unterstützung dieser Arbeit danke ich Herrn Prof. Dr. G. Kossmehl.

Mein Dank gilt weiterhin Herrn Prof. Dr. W. Wendling und Herrn Dr. D. Zobel sowie deren Mitarbeitern Fräulein Müller und Herrn Wichmann für die Realisierung der Einkristall- und Debye-Scherrer-Aufnahmen, Herrn Dr. G. Holzmann und Herrn Dr. K. Roth für die Diskussion der MS- und NMR-Spektren, Herrn Dipl.-Chem. P. Bocionek für die Photoleitfähigkeitsmessungen sowie allgemein den Mitarbeitern meiner Arbeitsgruppe für viele fruchtbare Diskussionen und die kollegiale Zusammenarbeit.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	12
2.	Problemstellung	14
3.	Spezieller Teil	18
3.1	Synthese von Oligo- und Polyarylenalkenylene auf der Basis des Fluorensystems und weiterer aromatischer bzw. heteroaromatischer Einheiten	18
3.1.1	Darstellung der oligomeren und polymeren 2,7-Fluorenylvinylene auf der Basis des 2,7-Fluorendicarbaldehyds und aromatischer bzw. heteroaromatischer Mono- sowie Bis-Wittigsalze	18
3.1.1.1	Darstellung der oligomeren 2,7-Fluorenylvinylene	18
3.1.1.2	Darstellung der polymeren 2,7-Fluorenylvinylene	20
3.1.2	Synthese der oligomeren und polymeren 9-substituierten 2,7-Fluorenylvinylene auf der Basis des 9-(3,4-Methylenedioxybenzyliden)-2,7-fluorendicarbaldehyds und aromatischer bzw. heteroaromatischer Mono- sowie Bis-Wittigsalze	23
3.1.2.1	Synthese des 9-(3,4-Methylenedioxybenzyliden)-2,7-fluorendicarbonitrils	23
3.1.2.2	Synthese des 9-(3,4-Methylenedioxybenzyliden)-2,7-fluorendicarbaldehyds	24
3.1.2.3	Darstellung der oligomeren 9-substituierten 2,7-Fluorenylvinylene auf der Basis des 9-(3,4-Methylenedioxybenzyliden)-2,7-fluorendicarbaldehyds und aromatischer bzw. heteroaromatischer Mono-Wittigsalze	25
3.1.2.4	Darstellung der polymeren 9-substituierten 2,7-Fluorenylvinylene auf der Basis des 9-(3,4-Methylenedioxybenzyliden)-2,7-fluorendicarbaldehyds und aromatischer bzw. heteroaromatischer Bis-Wittigsalze ...	26
3.1.3	Synthese der oligomeren und polymeren 9-substituierten 2,7-Fluorenylvinylene auf der Basis des	29

	9-(4-N, N-Dimethylaminobenzyliden)-2, 7-fluoren- dicarbaldehyds und aromatischer bzw. heteroaroma- tischer Mono- sowie Bis-Wittigsalze	
3.1.3.1	Synthese des 9-(4-N, N-Dimethylaminobenzyliden)-2, 7- fluorendicarbonitrils	29
3.1.3.2	Synthese des 9-(4-N, N-Dimethylaminobenzyliden)-2, 7- fluorendicarbaldehyds	30
3.1.3.3	Darstellung der oligomeren 9-substituierten 2, 7-Fluo- renylenvinylene auf der Basis des 9-(4-N, N-Dimethyl- aminobenzyliden)-2, 7-fluorendicarbaldehyds und aro- matischer bzw. heteroaromatischer Mono-Wittigsalze	30
3.1.3.4	Darstellung der polymeren 9-substituierten 2, 7-Fluo- renylenvinylene auf der Basis des 9-(4-N, N-Dimethyl- aminobenzyliden)-2, 7-fluorendicarbaldehyds und aro- matischer bzw. heteroaromatischer Bis-Wittigsalze	33
3.1.4	Synthese eines oligomeren und eines polymeren 9-sub- stituierten 2, 7-Fluorenylvinylens auf der Basis des 9-(2-Thienylmethyl)-2, 7-fluorendicarbaldehyds und eines heteroaromatischen Mono-Wittigsalzes bzw. eines aromatischen Bis-Wittigsalzes	36
3.1.4.1	Synthese des 2, 7-Dibrom-9-(2-thienylmethyl)-fluorens	36
3.1.4.2	Synthese des 9-(2-Thienylmethyl)-2, 7-fluorendi- carbonitrils	36
3.1.4.3	Synthese des 9-(2-Thienylmethyl)-2, 7-fluorendi- carbaldehyds	37
3.1.4.4	Darstellung des 9-(2-Thienylmethyl)-2, 7-bis (2-thienylvinyl)fluorens	38
3.1.4.5	Darstellung des Poly{[9-(2-thienylmethyl)-2, 7-fluo- renyl] vinylen-1, 4-phenylenvinylens}	39
3.1.5	Synthese der oligomeren und polymeren 2-Fluorenyl-9- ylidene auf der Basis des 1, 4-Phenylbis(methylidin- 9-fluoren-2-carbaldehyd)s und aromatischer bzw. hetero- aromatischer Mono-sowie Bis-Wittigsalze	40

3.1.5.1	Synthese des 2-Diethoxymethylfluorens	40
3.1.5.2	Synthese des 1,4-Phenylenbis(methylidin-2-diethoxy- methyl-9-fluoren)s	40
3.1.5.3	Synthese des 1,4-Phenylenbis(methylidin-9-fluoren- 2-carbaldehyd)s	41
3.1.5.4	Darstellung der oligomeren 2-Fluorenyl-9-ylidene auf der Basis des 1,4-Phenylenbis(methylidin-9-fluo- ren-2-carbaldehyd)s und aromatischer bzw. heteroar- omatischer Mono-Wittigsalze	42
3.1.5.5	Darstellung der polymeren 2-Fluorenyl-9-ylidene auf der Basis des 1,4-Phenylenbis(methylidin-9-fluo- ren-2-carbaldehyd)s und aromatischer bzw. heteroar- omatischer Bis-Wittigsalze	43
3.1.6	Synthese der oligomeren und polymeren 2-Fluorenyl-9- ylidene auf der Basis des 2,5-Thiophendiylbis(methyl- idin-9-fluoren-2-carbaldehyd)s und aromatischer bzw. heteroaromatischer Mono- sowie Bis-Wittigsalze	47
3.1.6.1	Synthese des 2,5-Thiophendiylbis(methylidin-2-dieth- oxymethyl-9-fluoren)s	47
3.1.6.2	Synthese des 2,5-Thiophendiylbis(methylidin-9-fluo- ren-2-carbaldehyd)s	48
3.1.6.3	Darstellung der oligomeren 2-Fluorenyl-9-ylidene auf der Basis des 2,5-Thiophendiylbis(methylidin-9- fluoren-2-carbaldehyd)s und aromatischer bzw. hetero- aromatischer Mono-Wittigsalze	49
3.1.6.4	Darstellung der polymeren 2-Fluorenyl-9-ylidene auf der Basis des 2,5-Thiophendiylbis(methylidin-9- fluoren-2-carbaldehyd)s und aromatischer bzw. hetero- aromatischer Bis-Wittigsalze	50
3.1.7	Darstellung von Donator-Akzeptor-Komplexen aus Fluoren-9-ylidenen und TCNQ	52
3.1.7.1	Synthese des 1,4-Phenylenbis(methylidin-2-brom-9- fluoren)s	52

3.1.7.2	Darstellung der Donator-Akzeptor-Komplexe	53
3.2	Spektroskopische Eigenschaften der dargestellten Ver- bindungen bzw. Polymeren	55
3.2.1	Infrarotspektren	55
3.2.1.1	Infrarotspektren der Dicarbonitrile	55
3.2.1.2	Infrarotspektren der Acetale	57
3.2.1.3	Infrarotspektren der Dicarbaldеhyde	59
3.2.1.4	Infrarotspektren der oligomeren und polymeren 2,7- Fluorenylvinylene	61
3.2.1.5	Infrarotspektren der oligomeren und polymeren 9-sub- stituierten 2,7-Fluorenylvinylene	63
3.2.1.6	Infrarotspektren der oligomeren und polymeren 2- Fluorenyl-9-ylidene	68
3.2.2	Elektronenspektren	71
3.2.3	¹ H-NMR-Spektren	81
3.2.4	Massenspektren	90
3.3	Röntgenstrukturanalysen	96
3.3.1	Einkristallaufnahmen	96
3.3.2	Debye-Scherrer-Aufnahmen	99
3.4	Elektrische Leitfähigkeitsuntersuchungen	101
3.4.1	Elektrische Dunkelleitfähigkeit	101
3.4.2	Photoleitfähigkeit der Verbindung <u>30</u>	105
3.5	Differentialthermoanalysen	106
3.5.1	Differentialthermoanalysen der polymeren 2,7-Fluo- renylvinylene	106
3.5.2	Differentialthermoanalysen der 9-substituierten poly- meren 2,7-Fluorenylvinylene	107
3.5.3	Differentialthermoanalysen der polymeren 2-Fluorenyl- 9-ylidene	108
3.5.4	Differentialthermoanalyse des 9-(4-N,N-Dimethyl- aminobenzyliden)-2,7-bis(2-fluorenylvinyl)fluorens ...	109
4.	Experimenteller Teil	111

5.	Zusammenfassung	151
6.	Literaturverzeichnis	159

1. Einleitung

Schon zu Beginn dieses Jahrhunderts wurde erkannt, daß auch organisch-chemische Substanzen elektrische Eigenschaften aufweisen können. 1906 beschrieb A. Pochettino ¹⁾ das Auftreten von Photoleitfähigkeit bei organisch-chemischen Verbindungen am Beispiel des Anthracens. 1910 erwähnten J. Königsberger und K. Schilling ²⁾ den Effekt der elektrischen Dunkelleitfähigkeit des Anthracens. Diese Leitfähigkeitseffekte wurden ab 1953 intensiv von den Arbeitskreisen von L.E. Lyons und W.G. Schneider untersucht ³⁻⁵⁾.

Die Zahl der Publikationen, die die elektrischen Eigenschaften organisch-chemischer Substanzen beschreiben, ist seither ständig gewachsen.

Von den in neuerer Zeit erschienenen Berichten seien hier nur folgende Autoren genannt:

J.J. Brophy und J.W. Buttrey ⁶⁾, Y. Okamoto und W. Brenner ⁷⁾, H.A. Pohl ⁸⁾, J.P. Suchet ⁹⁾, A.W. Toptschijew und E. Rexer ¹⁰⁾, F. Gutman und L.E. Lyons ¹¹⁾, G. Kossmehl und G. Manecke ¹²⁾, J.E. Katon ¹³⁾, Ya. M. Paushkin ¹⁴⁾, H. Meier ¹⁵⁾.

Unter dem Begriff "Organische Halbleiter" faßt man organisch-chemische Substanzen zusammen, die

1. eine elektrische Dunkelleitfähigkeit von 10^{+3} bis $10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ¹⁶⁾,
2. eine - gemäß der Gleichung $\sigma = \sigma_0 e^{(-E/2kT)}$ - Erhöhung der elektrischen Dunkelleitfähigkeit mit steigender Temperatur,
3. einen Photoeffekt bei Belichtung und
4. eine Thermospannung beim Anlegen von zwei verschieden temperierten Elektroden aufweisen.

Die Natur des Ladungstransports in organisch-chemischen Substanzen konnte bisher nicht einwandfrei geklärt werden. In der Diskussion werden generell das am Beispiel anorganischer Halbleiter bewährte Bändermodell sowie das Modell eines "Hüpfprozesses" angeführt.

Das Bändermodell, das speziell dem intramolekularen Ladungstransport angepaßt erscheint, setzt eine hohe Festkörperordnung voraus. Dieser hohe Ordnungsgrad, der bei anorganischen Halbleitern aufgrund des dort vorlie-

genden Atom- bzw. Ionengitters weitgehend erreicht wird, ist bei organisch-chemischen Substanzen, die überwiegend Molekülgitter aufweisen, nur in äußerst begrenzten Regionen zu erwarten. Das Modell des "Hüpfprozesses" eignet sich besonders gut zur Erklärung des intermolekularen Ladungstransports speziell an Korngrenzen. Die elektronische Struktur und die Festkörperordnung sind die entscheidenden Faktoren des Ladungstransports. Als primäres Kriterium elektrischer Leitfähigkeit organisch-chemischer Substanzen ist das Vorliegen eines über weite Bereiche delokalisierbaren π -Elektronensystems anzusehen¹²⁾. Diese Voraussetzung wird von Polyenen, Polyinen, Polyaromaten und Polyenarylenen, deren weitgehend planarer Aufbau eine optimale Überlappung der π -Orbitale und damit eine leichte Anregbarkeit von π -Elektronen ermöglicht, erfüllt. Werden im Verband eines Polyenarylens aromatische Einheiten durch Elektronenüberschußheteroaromaten - wie z.B. das Thiophensystem - ersetzt, resultieren beträchtliche Leitfähigkeitssteigerungen, wie sich aus dem Vergleich der Werte der elektrischen Dunkelleitfähigkeit des Poly(1,4-phenylenvinylens)^{17,18)} ($\sigma_{298K} = 2 \cdot 10^{-14} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) und des Poly(2,5-thiophendiylvinylens)¹⁹⁾ ($\sigma_{298K} = 4 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) ergibt. Leitfähigkeitssteigerungen lassen sich auch durch Substitution an aromatischen Bausteinen der Polyenarylene mit elektronenspendenden Gruppen wie $-\text{OCH}_3$ und $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ erreichen^{20, 21, 22)}. Dieser Effekt wird allerdings häufig durch eine von diesen Substituenten hervorgerufene Verringerung der Festkörperordnung aufgehoben²³⁾. Weitere z.T. erhebliche Leitfähigkeitssteigerungen lassen sich u.a. bei geeigneten organisch-chemischen Substanzen durch Darstellung von Donator-Akzeptor-Komplexen^{12, 24, 25, 26)} sowie Metallkomplexen^{27, 28, 29)} erreichen.

Die Technik erwägt den Einsatz geeigneter organischer Halbleiter u.a. als Gleichrichter in der Elektronik, als Photoelemente, Thermistoren und Thermolemente.

Als Sensibilisatoren von Photohalbleitern³⁰⁾, als Photoleiter in der Fernsehtechnik³¹⁾ und als Katalysatoren chemischer Reaktionen³²⁾ wurden organische Halbleiter bereits mit Erfolg eingesetzt.

2. Problemstellung

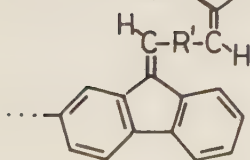
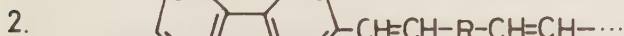
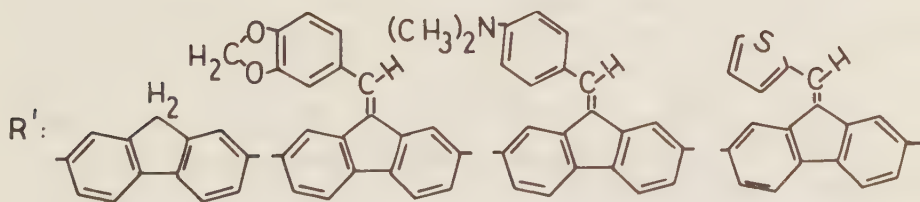
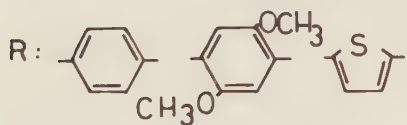
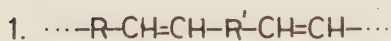
In der vorangegangenen Diplomarbeit³³⁾ war es gelungen, die Synthese des 2,7-Fluorendicarbaldehyds zu verifizieren. Mit Hilfe der Wittigreaktion waren aus diesem Dicarbaldehyd sowie aus 2-Fluorencarbaldehyd und entsprechenden Mono- und Bis-Wittigsalzen einige Oligomere synthetisiert worden. Beim Vergleich der Dunkelleitfähigkeiten dieser Oligomeren mit entsprechenden - statt der Fluorenyl- bzw. Fluorenylen-einheit die Phenyl- bzw. Phenyleneinheit enthaltenden - Oligomeren erwies sich das Fluorensystem als überlegen^{23, 33, 34)}. Dieser Effekt muß primär auf die Erweiterung des konjugierten π -Elektronensystems zurückgeführt werden. In der vorliegenden Arbeit sollte die Reihe der aus 2,7-Fluorendicarbaldehyd und entsprechenden Wittigsalzen herzustellenden Oligomeren vervollständigt und die entsprechenden Polymeren - in der Erwartung, daß deren Dunkelleitfähigkeit als Resultat der Verlängerung des konjugierten π -Elektronensystems die der Oligomeren wesentlich übersteigt - hergestellt werden.

Da das Fluorensystem eine sehr reaktive CH_2 -Gruppe enthält, bot sich die Möglichkeit, das konjugierte π -Elektronensystem 1. durch Kondensation mit aromatischen bzw. heteroaromatischen Carbaldehyden sowie 2. durch Kondensation von zwei Fluorensystemen mit aromatischen bzw. heteroaromatischen Dicarbaldehyden zu erweitern. Als aldehydische Komponenten zur Realisierung von Verbindungen bzw. Polymeren des 1. Typs boten sich Piperonal^{*}, 4-N,N-Dimethylaminobenzaldehyd und 2-Thiophencarbaldehyd, also aromatische bzw. heteroaromatische Verbindungen an, deren elektronische Beschaffenheit einen Elektronenschub auszuüben versprochen. Aus sterischen Gründen war allerdings vorauszusehen, daß zwischen der Ebene des Fluorensystems und der des Substituenten ein Winkel auftreten müßte, woraus keine optimale Überlappung der π -Orbitale der beiden Systeme resultieren könnte. Interessant erschien die Untersuchung der aufgrund unterschiedlicher räumlicher Ausdehnung der drei erwähnten Substituenten zu erwartenden Effekte.

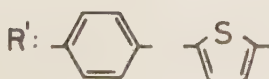
^{*}3,4-Methylenedioxybenzaldehyd

Zur Darstellung der Systeme des zweiten Typs wurden der Terephthaldicarbaldehyd sowie der 2,5-Thiophendicarbaldehyd vorgesehen. Die geringere räumliche Ausdehnung des Thiophensystems im Vergleich zur Phenylen-einheit lässt eine stärkere Überlappung der π -Orbitale und damit eine höhere Beweglichkeit der π -Elektronen erwarten. Ausserdem wurde durch Einbau dieses "Elektronenüberschußheteroaromaten" eine höhere Elektrodichte des Gesamtsystems angestrebt.

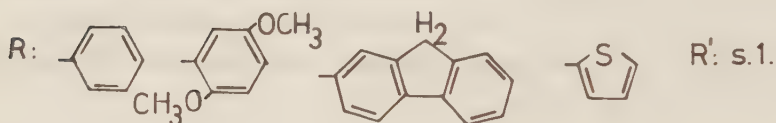
Um die durch die Substitution des Fluorensystems in Position 9 hervorgerufenen elektronischen und sterischen Einflüsse - speziell mit Hilfe von Dunkelleitfähigkeitsmessungen - untersuchen zu können, wurde die Synthese folgender Polymerer geplant:



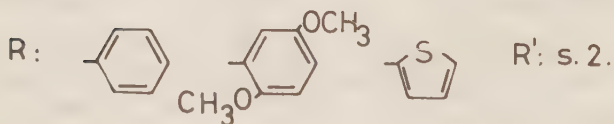
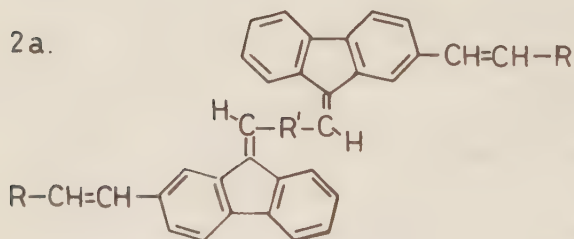
R: s.1.



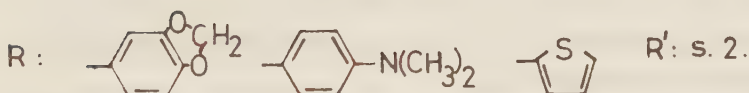
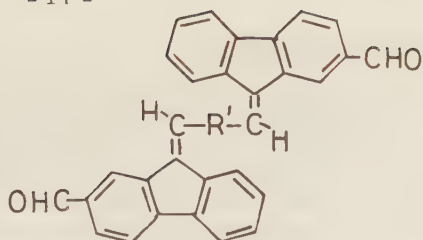
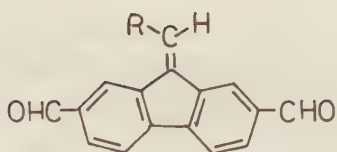
Um den Einfluß der Molekülgröße auf die elektrische Leitfähigkeit zu studieren sowie die Struktur der polymeren Vinylen zu sichern, sollten die folgenden Oligomeren synthetisiert werden:



2a.



Um diese Ziele zu erreichen, wurde die Synthese der folgenden Dicarbaldehyde geplant:



Diese Dicarbaldehyde sollten durch Umsetzung mit entsprechenden Mono- bzw. Bis-Wittigsalzen via Wittigreaktion die gewünschten oligomeren und polymeren Vinylene ergeben. Bei Anwendung der Wittigreaktion ist zu erwarten, daß das Reaktionsprodukt als statistisches Gemisch von cis-trans-Isomeren anfällt³⁵⁾. Die cis-Anteile waren, wie in der Literatur für analoge Verbindungen beschrieben^{36, 37)}, in die trans- bzw. all-trans-Form umzulagern. Der Umlagerungseffekt sollte anhand der Veränderungen der Schmelzpunkte, der IR- und Elektronenspektren, soweit möglich unter Anwendung der ¹H-NMR-Spektroskopie und der Dunkelleitfähigkeit überprüft werden. Aromatische Systeme neigen dazu, mit Elektronenakzeptoren Donator-Akzeptor-Komplexe, mit - im Vergleich zum undotierten System - zum Teil bemerkenswerten Leitfähigkeitssteigerungen, zu bilden. Die herzustellenden Vinylene sollten - in Hinsicht auf ihr ausgedehntes π -Elektronensystem - auf ihre Eignung hin überprüft werden, mit TCNQ^{*} DA-Komplexe zu bilden. Die schon erwähnten sterischen Gründe ließen allerdings vermuten, daß die Tendenz zur Bildung solcher Komplexe und deren Stabilität gering sein würden.

* Tetracyanochinodimethan

3. Spezieller Teil

3.1 Synthesen von Oligo- und Polyarylenalkenylene auf der Basis des Fluorensystems und weiterer aromatischer bzw. heteroaromatischer Einheiten

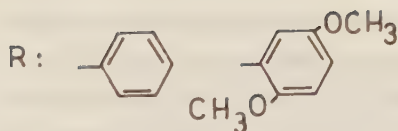
Zur Darstellung von Vinylenen bieten sich u.a. a) die Wittigreaktion^{38,39)}, b) die PO-aktivierte Olefinierung (Horner-Reaktion)⁴⁰⁾, c) die Aldolkondensation^{41,42)} und d) die Anilsynthese⁴³⁾ an. Die in dieser Arbeit dargestellten Oligomeren und Polymeren wurden unter Verwendung der Wittigreaktion synthetisiert.

3.1.1 Darstellung der oligomeren und polymeren 2,7-Fluorenylen-vinylene auf der Basis des 2,7-Fluorendicarbaldehyds (1) und aromatischer bzw. heteroaromatischer Mono- und Bis-Wittig-salze

3.1.1.1 Darstellung der oligomeren 2,7-Fluorenylenvinylene

Bei der Synthese der Fluorenylenvinylene via Wittigreaktion bewährte sich ein Lösungsmittelgemisch aus absol. DMF und absol. Ethanol. Ethanol diente zur Lösung der polaren Wittigsalze, DMF zur Lösung des Dicarbaldehyds. Aufgrund der bekanntlich ausgezeichneten Lösungsfähigkeit gegenüber relativ unpolaren Substanzen verhinderte das DMF weitestgehend die Ausfällung von eventuell auftretenden Zwischenprodukten während der Reaktion, wodurch deren Weiterreaktion zum gewünschten Endprodukt begünstigt wurde.

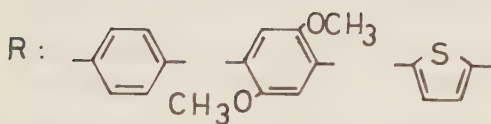
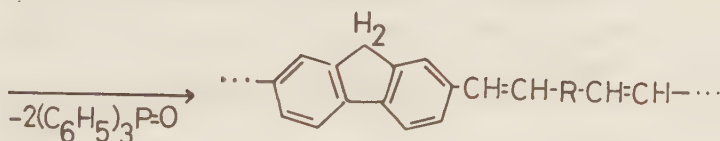
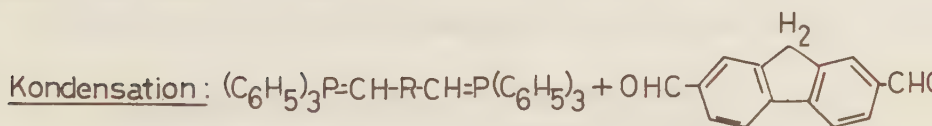
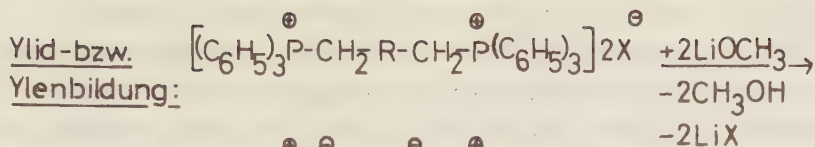
Bei der Synthese von oligomeren wie auch polymeren 2,7-Fluorenylenvinylenen unter Verwendung des 2,7-Fluorendicarbaldehyds (1) sowie des 2-Fluorenylmethyltriphenylphosphoniumbromids (2c) mußte die Reaktivität deren freier Methylengruppe berücksichtigt werden. Im stark basischen Milieu neigt diese Methylengruppe 1. zur Kondensation mit Carbonylverbindungen und lässt sich 2. bei Anwesenheit von Sauerstoff relativ leicht oxydieren. C. Graebe⁴⁴⁾ berichtet über die Darstellung der 2-Biphenylcarbonsäure aus einer KOH-Schmelze des Fluorens.



Die Ausbeuteangaben beziehen sich auf die intensiv getrockneten Rohprodukte. Die Struktur dieser Verbindungen wurde durch Elementaranalyse, Massen-, IR- und Elektronenspektren bestätigt. Die geringe Löslichkeit der Oligomeren in organischen Lösungsmitteln begrenzte die Möglichkeit der Aufnahme von NMR-Spektren. Bei der Wittigreaktion fallen die Vinylene als Gemisch der cis- und trans-Formen an. Durch Behandlung in sied. absol. aromatischen Lösungsmitteln wie z.B. Xylol mit einer katalytischen Menge Jod lassen sich cis-Vinyleneinheiten in trans- bzw. all-trans-Vinyleneinheiten überführen. Die Umlagerung zeigt sich an durch höhere und schärfere Schmelzpunkte, durch geringere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln sowie durch die Intensitätszunahme der IR-Banden für die trans-CH=CH-Deformationsschwingung bei 950 bis 970cm⁻¹.

3.1.1.2 Darstellung der polymeren 2,7-Fluorenylvinylene

Analog der Darstellung der Oligomeren wurde unter gleichen Reaktionsbedingungen aus 1 und 4-(Triphenylphosphoniomethyl)benzyltriphenylphosphoniumdibromid (5a) das gelbe Poly(2,7-fluorenylvinyl-1,4-phenylvinyl) (6) in 83proz. Ausbeute erhalten. Ebenso wurde aus 1 und 2,5-Dimethoxy-4-(triphenylphosphoniomethyl)benzyltriphenylphosphoniumdichlorid (5b) das orangefarbene Poly[2,7-fluorenylvinyl-(2,5-dimethoxy-1,4-phenylvinyl)] (7) in 74proz. Ausbeute sowie aus 1 und 5-(Triphenylphosphoniomethyl)thien-2-ylmethyltriphenylphosphoniumdichlorid (5c) das rote Poly(2,5-thiophendiylnylvinyl-2,7-fluorenylvinyl) (8) in 93proz. Ausbeute erhalten.



Die Ausbeuten wurden nach intensiver Trocknung der Rohprodukte bestimmt. Durch erschöpfende Extraktion mit DMF der mit Jod in sied. absol. Xylol behandelten Polymeren 6-8 trat bei 6 ein 16proz., bei 7 ein 40proz. und bei 8 ein 20proz. Substanzverlust auf. Die Polymeren 6-8 schmelzen bzw. erweichen nicht bis 330°C. Der thermooxydative Abbau wird in einem folgenden Kapitel beschrieben.

Aufgrund ihrer Unlöslichkeit in allen organischen Lösungsmitteln wie auch in konz. Schwefelsäure können keine Angaben über das Molekulargewicht der Polymeren gemacht werden.

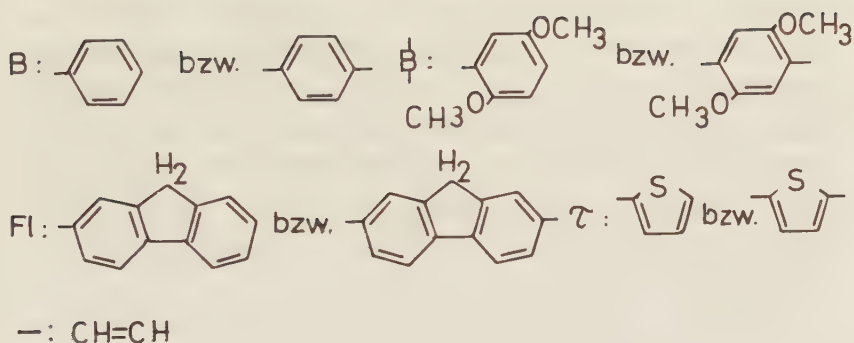
Durch das Fehlen charakteristischer Banden der Phenyl-Phosphor-Bindung in den IR-Spektren⁴⁹⁾ der Polymeren 6-8 wird auf die Abwesenheit phosphorhaltiger Endgruppen geschlossen. Die Polymeren enthalten Aldehydgruppen als Endgruppen, was aus der Anwesenheit schwacher Banden bei 1685-1700cm⁻¹ hervorgeht. Hierbei kann es sich um nicht umgesetzte Aldehydgruppen des Fluoren-2,7-dicarbaldehyds als auch um Aldehydgruppen handeln, die beim Aufarbeiten durch Oxidation der Phosphoniumylidgruppen entstanden sind.

Die große Ähnlichkeit bzw. Übereinstimmung der IR-Banden der Polymeren mit denen der Oligomeren bestätigt die Struktur der Polymeren.

Tab.1 Charakterisierung der oligomeren und polymeren
2,7-Fluorenylvinylene

Verbindung bzw. Polymeres	Ausbeute %	Farbe	Schmp [*] °C	Schmp ^{**} °C
3a ²³⁾ F1-F1-F1	88	gelb	>330	>330
3 B-F1-B	76	ocker	100-115	296-300
4 B-F1-B	79	gelb	90-105	166-168
3b ²³⁾ T-F1-T	80	gelb- orange	96-116	315-318
6 ...-F1-B-...	83	gelb	>330	>330
7 ...-F1-B-...	74	orange	>330	>330
8 ...-T-F1-...	93	rot	>330	>330

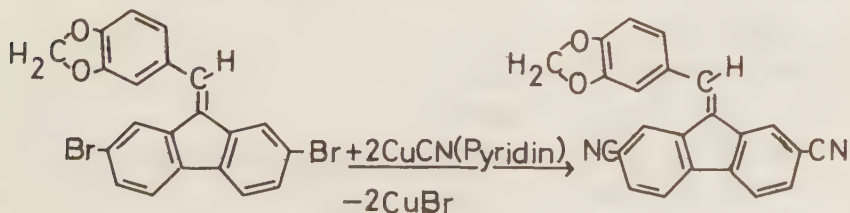
* Rohprodukt, ** mit Jod behandeltes Produkt



3.1.2 Synthese der oligomeren und polymeren 9-substituierten 2,7-Fluorenylvinylene auf der Basis des 9-(3,4-Methylenedioxybenzyliden)-2,7-fluorendicarbaldehyds (10) und aromatischer bzw. heteroaromatischer Mono- sowie Bis-Wittigsalze

3.1.2.1 Synthese des 9-(3,4-Methylenedioxybenzyliden)-2,7-fluorendicarbonitrils (9)

Analog der Synthese des α -Naphthonitrils nach M.S. Newman⁵¹⁾ sowie der in der vorangegangenen Diplomarbeit beschriebenen Darstellung des 2,7-Fluorendicarbonitrils^{23,33)} konnte das gelbe 9-(3,4-Methylenedioxybenzyliden)-2,7-fluorendicarbonitril (9) durch Umsetzung des 2,7-Dibrom-9-(3,4-methylenedioxybenzyliden)fluorens⁵⁰⁾ mit CuCN bei Anwesenheit von absol. Pyridin in 76proz. Ausbeute erhalten werden.



Die Vorschrift mußte allerdings stark modifiziert werden. Der Versuch, das bei der Synthese des 2,7-Fluorendicarbonitrils eingehaltene Mischungs-

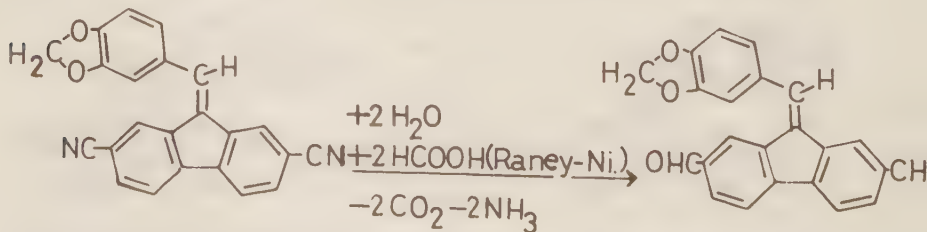
verhältnis von Dibromverbindung zu CuCN und Pyridin, die relativ lange Reaktionsdauer und relativ hohe Reaktionstemperatur auf die Darstellung von 9 zu übertragen, scheiterte. Das Endprodukt erwies sich als äußerst uneinheitlich und enthielt neben der gewünschten Verbindung 9 grössere Anteile des Ausgangsprodukts, des einseitig umgesetzten Produkts sowie Abbauprodukte. Beim Versuch, das Rohprodukt aufzuarbeiten, erwies sich, daß die Einstufung der Cyanogruppe als "Pseudohalogenid" keinesfalls zu Unrecht besteht.

Durch Reduzieren der Ansatzmenge, durch Optimieren des Mischungsverhältnisses und durch optimale Durchmischung der bei der Reaktion entstehenden Schmelze konnte die Reaktion bei niedrigerer Temperatur durchgeführt werden. Die Optimierungsmaßnahmen reduzierten ausserdem die Reaktionszeit auf ca. 1/8, ließen die Reinigung des Rohprodukts relativ problemlos werden und bewirkten eine beachtenswerte Ausbeuteerhöhung.

Die Struktur der Verbindung wurde durch Elementaranalyse, durch Massen-, IR-, Elektronen- und ^1H -NMR-Spektren gesichert.

3.1.2.2 Synthese des 9-(3,4-Methyldioxybenzyliden)-2,7-fluorendicarbaldehyds (10)

Analog T. van Es⁵²⁾ sowie analog der Synthese von 1^{23,33)} wurde der gelbe 9-(3,4-Methyldioxybenzyliden)-2,7-fluorendicarbaldehyd (10) in 48proz. Ausbeute durch Reduktion von 9 mittels Ameisensäure und Raney-Nickel erhalten.



Für den Erfolg der Reaktion sind drei Faktoren ausschlaggebend: 1. Menge

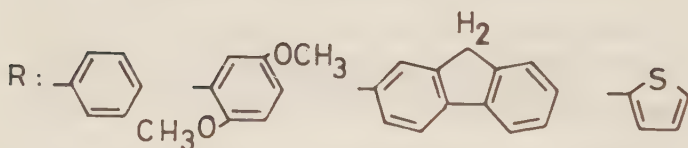
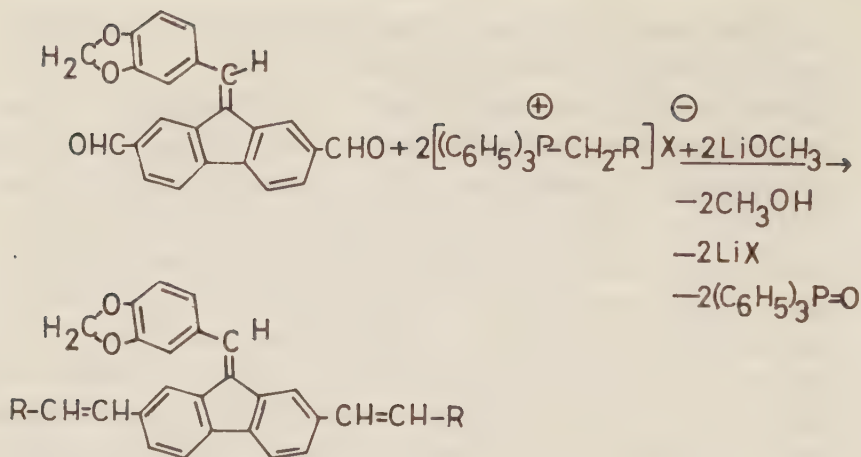
und Art des Reaktionsmediums, 2. Qualität, Menge und Art der Zugabe des Katalysators und 3. die Reaktionszeit.

Das Dicarbonitril muß während der Reaktion vollständig gelöst vorliegen, da sonst ein schwer aufzutrennendes Gemisch von Ausgangsprodukt, einseitig umgesetztem Produkt und der gewünschten Verbindung 10 anfällt. Da sich 9 in noch - normale Proportionen einhaltenden - Mengen von 75proz. Ameisensäure selbst in der Siedehitze nicht vollständig löst, wurden zuerst Versuche mit höher konzentrierter Ameisensäure durchgeführt, die aber nicht zum Erfolg führten. Bei der Suche nach einem inerten Lösungsvermittler bot sich Dioxan an. Ein Mischungsverhältnis von Dioxan : 75proz. Ameisensäure = 3 : 4 und ein Ansatz von 90ml dieser Mischung pro Gramm Dicarbonitril führten dazu, daß noch vor Erreichen der Siedetemperatur vollständige Lösung eintrat. Die Qualität des Raney-Nickels, das Mengenverhältnis Katalysator zu Dicarbonitril und die Art der Zugabe des Katalysators sowie die Reaktionszeit (s. Exp. Teil) erwiesen sich ebenfalls von hoher Bedeutung. Längere Reaktionszeiten führten zu Ausbeuterniedrigung und erschwerten die Aufarbeitung, da nicht näher untersuchte Folgeprodukte auftraten.

Durch Elementaranalyse, Massen-, IR-, Elektronen- und ^1H -NMR-Spektroskopie wurde die Struktur der Verbindung gesichert.

3.1.2.3 Darstellung der oligomeren 9-substituierten 2,7-Fluorenylen-vinylene auf der Basis von 10 und aromatischer bzw. heteroaromatischer Mono-Wittigsalze

Durch Reaktion von 10 mit 2c in einem Gemisch von absol. DMF und absol. Ethanol mit Lithiummethanolat als Base entstand in 96proz. Ausbeute das gelborangene 9-(3,4-Methylenedioxybenzyliden)-2,7-bis(2-fluorenylviny)fluoren (11). Analog wurde aus 10 und 2a in 80proz. Ausbeute das gelbe 9-(3,4-Methylenedioxybenzyliden)-2,7-distyrylfluoren (12), aus 10 und 2b in 83proz. Ausbeute das hellbraune 9-(3,4-Methylenedioxybenzyliden)-2,7-bis(2,5-dimethoxystyryl)fluoren (13) sowie aus 10 und 2d in 68proz. Ausbeute das orangene 2,7-Bis(2-thienylvinyl)-9-(3,4-methylenedioxybenzyliden)fluoren (14) erhalten.



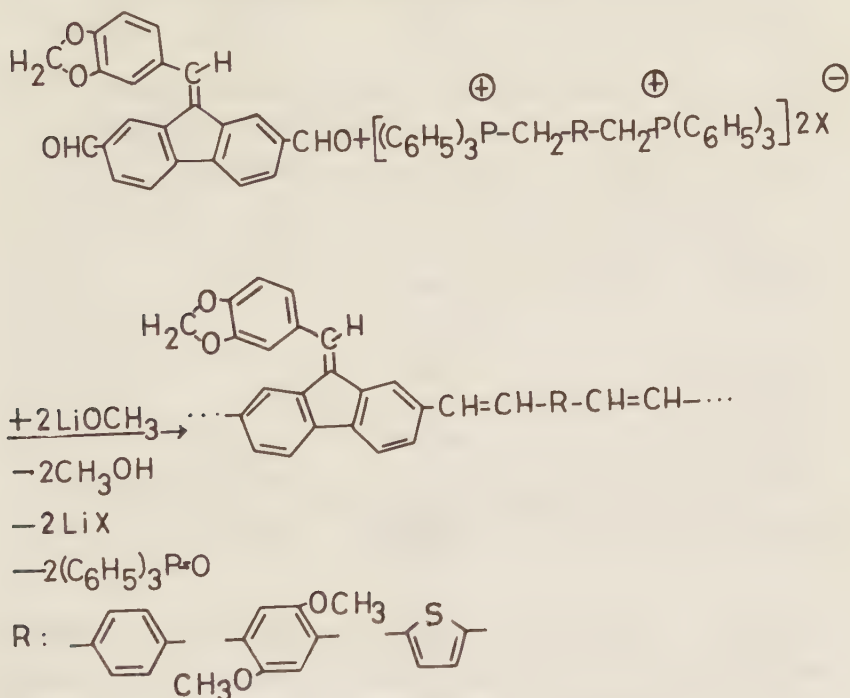
Die Ausbeuten wurden nach intensiver Trocknung der Rohprodukte bestimmt. Wie bei 3.1.1.1 beschrieben, wurden cis-Vinyleneinheiten in trans-Vinyleneinheiten umgelagert.

Die Struktur der Verbindungen wurde durch Elementaranalyse, Massen-, IR- und Elektronenspektren bestätigt.

3.1.2.4 Darstellung der polymeren 9-substituierten 2,7-Fluorenylen-vinylene auf der Basis von 10 und aromatischer bzw. heteroaromatischer Bis-Wittigsalze

Analog der Darstellung der Oligomeren wurde unter gleichen Reaktionsbedingungen aus 10 und 5a in 87proz. Ausbeute das dottergelbe Poly {[9-(3,4-methylenedioxybenzyliden)-2,7-fluorenylen] vinylen-1,4-phenylen-vinyl} (15), aus 10 und 5b in 93proz. Ausbeute das orangene Poly {[9-(3,4-methylenedioxybenzyliden)-2,7-fluorenylen] vinylen-(2,5-dimethoxy-1,4-

phenylen)vinylen} (16) sowie aus 10 und 5c in 93proz. Ausbeute das dunkelrote Poly{2, 5-thiophendiylvinylen [9-(3, 4-methylenedioxybenzyliden)-2,7-fluorenylen] vinylen} (17) erhalten.

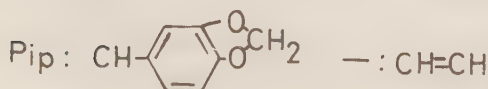
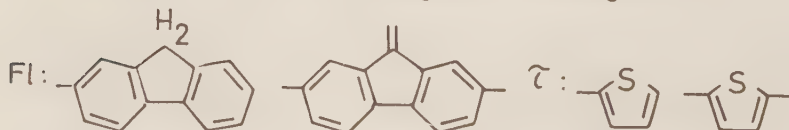
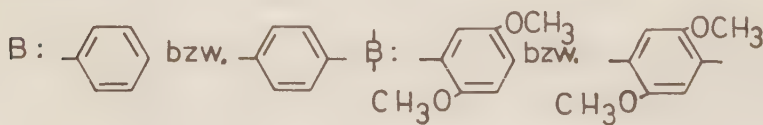


Die Ausbeuten wurden nach erschöpfender Extraktion mit Ethanol und folgender intensiver Trocknung bestimmt. Die Produkte erweichen in einem Bereich von ca. 200-220°C. Durch Behandlung mit siedendem absol. Xylol (s. Exp. Teil) wurden diese Bereiche zu höheren Temperaturwerten verschoben. Nach der bei 3.1.1.1 beschriebenen Behandlung mit Jod weisen diese Polymeren bis 330°C keinen Schmelz- bzw. Erweichungspunkt auf. Aus den bei 3.1.1.2 erwähnten Gründen wird auf die Abwesenheit von Phosphor geschlossen.

Die große Ähnlichkeit bzw. Übereinstimmung der IR-Banden der Polymeren mit denen der Oligomeren bestätigt die Struktur der Polymeren.

Tab. 2 Charakterisierung der aus 10 und aromatischen bzw. heteroaromatischen Mono-bzw. Bis-Witigsalzen entstandenen oligomeren und polymeren 9-substituierten 2,7-Fluorenylvinylene

Verbindung bzw. Polymeres	Ausbeute %	Farbe	Schmp [*] °C	Schmp ^{***} °C
11 Pip Fl-Fl-Fl	96	gelb- orange	140-158	253-255
12 Pip B-Fl-B	80	gelb	65-80	219
13 Pip β-Fl-β	83	hell braun	74-90	91
14 Pip ζ-Fl-ζ	68	orange	64-85	223
15 Pip ...-Fl-B-...	87	dotter- gelb	206-217	>330
16 Pip ...-Fl-β-...	93	orange	205-220	>330
17 Pip ...-ζ-Fl-...	93	dunkel- rot	203-220	>330



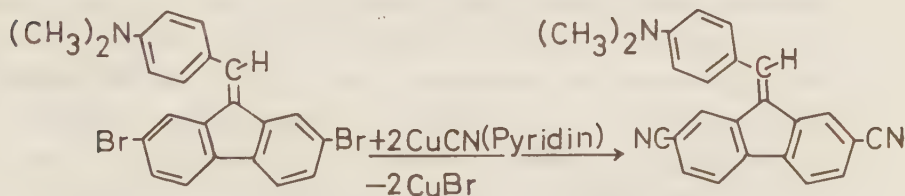
* Rohprodukt,

*** Produkt nach der Jodbehandlung

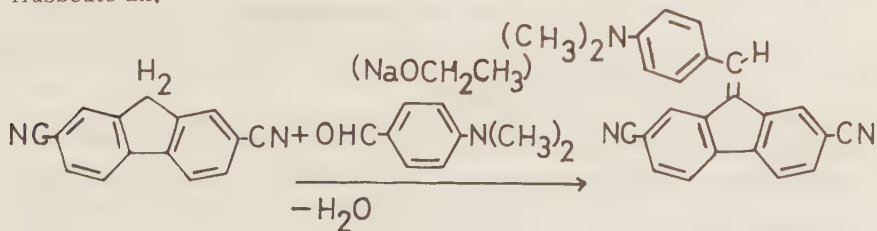
3.1.3 Synthese der oligomeren und polymeren 9-substituierten 2,7-Fluorenylvinylene auf der Basis des 9-(4-N,N-Dimethylaminobenzyliden)-2,7-fluorendicarbaldehyds (19) und aromatischer bzw. heteroaromatischer Mono- sowie Bis-Wittigsalze

3.1.3.1 Synthese des 9-(4-N,N-Dimethylaminobenzyliden)-2,7-fluorendicarbonitrils (18)

a) Analog der Synthese von 9 wurde das aus Toluol in hellroten Nadeln ausfallende 9-(4-N,N-Dimethylaminobenzyliden)-2,7-fluorendicarbonitril (18) durch Umsetzung des 2,7-Dibrom-9-(4-N,N-dimethylamino-benzyliden)fluorens³³⁾ mit CuCN in Anwesenheit von absol. Pyridin in 70proz. Ausbeute erhalten.



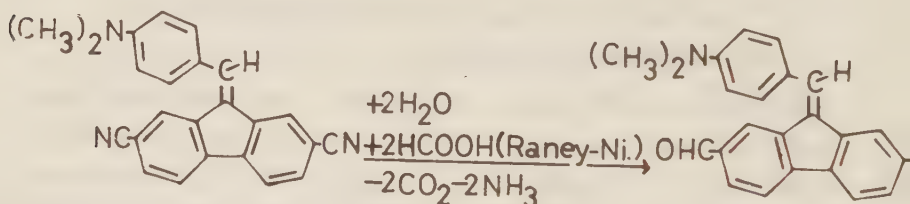
b) Durch Kondensation des 2,7-Fluorendicarbonitrils^{23, 33)} mit 4-N,N-Dimethylaminobenzaldehyd in einer Lösung von Natriumethanolat in Ethanol und nachfolgender Umkristallisation aus Acetonitril fiel 18 in 68proz. Ausbeute an.



Wie erwartet, führten beide Reaktionswege zu einem identischen Produkt. Die Struktur der Verbindung wurde durch Elementaranalyse, durch Massen-, IR-, Elektronen- und ¹H-NMR-Spektren gesichert.

3.1.3.2 Synthese des 9-(4-N,N-Dimethylaminobenzyliden)-2,7-fluorendicarbaldehyds (19)

Analog der Synthese von 10 wurde der ziegelrote 9-(4-N,N-Dimethylaminobenzyliden)-2,7-fluorendicarbaldehyd (19) durch Reduktion von 18 mittels Ameisensäure und Raney-Nickel in 47proz. Ausbeute erhalten.



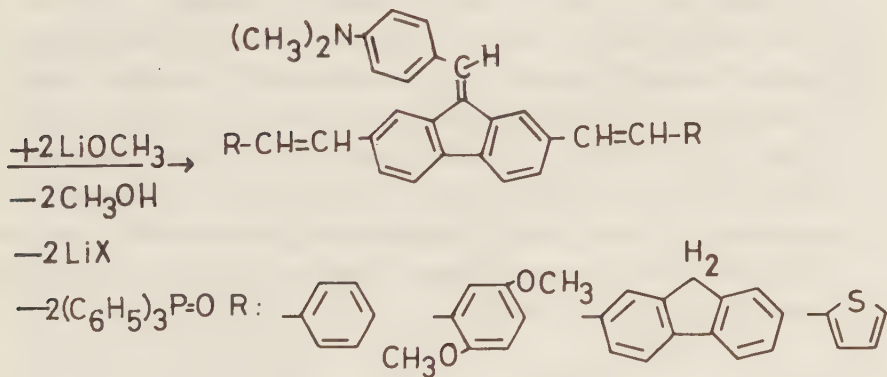
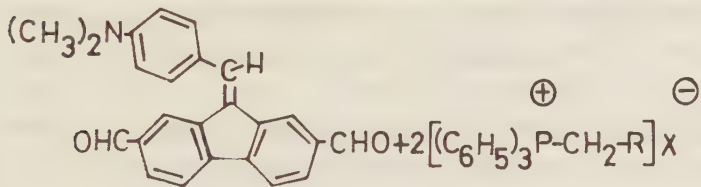
Der im Vergleich zu 9 geringeren Löslichkeit von 18 wegen wurde das Verhältnis Dioxan : 75proz. Ameisensäure auf 1 : 1 erhöht und pro Gramm Dicarbonitril 100ml dieses Lösungsmittelgemisches verwendet. Die Aufarbeitung gestaltete sich aufwendiger als bei 9, da das Reaktionsprodukt im Gegensatz zu 9 - beim Abkühlen der Lösung nicht ausfiel. Der, um eine Ausfällung zu erreichen, notwendige Zusatz von Wasser beeinträchtigt den Reinheitsgrad des Produkts. Die Endreinigung erfolgte durch Trockensäulenchromatographie (s. Exp. Teil), wodurch die Ausbeute auf 30% sank.

Die Struktur der Verbindung wurde durch Elementaranalyse, durch Massen-, IR-, Elektronen- und ^1H -NMR-Spektren gesichert.

3.1.3.3 Darstellung der oligomeren 9-substituierten 2,7-Fluorenylen-vinylene auf der Basis von 19 und aromatischer bzw. heteroaromatischer Mono-Wittigsalze

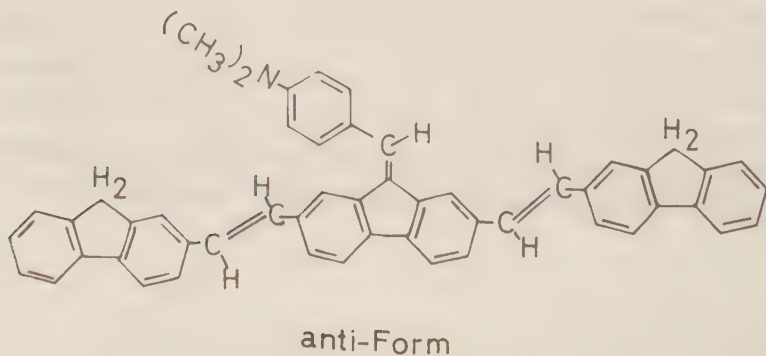
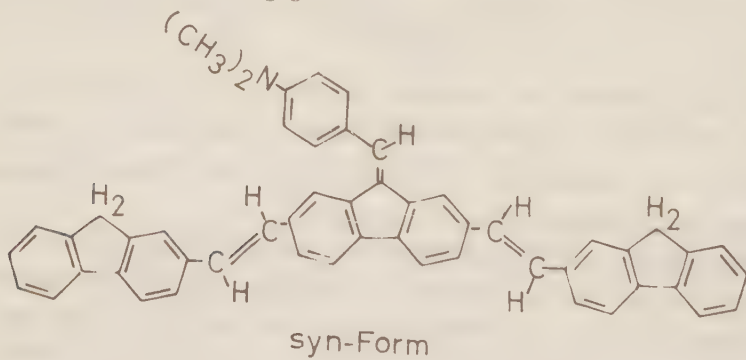
Durch Reaktion von 19 mit 2c in einem Gemisch von absol. DMF und absol. Ethanol mit Lithiummethanolat als Base entstand in 86proz. Ausbeute das gelborangene 9-(4-N,N-Dimethylaminobenzyliden)-2,7-bis(2-fluorenylvinyl)fluoren (20). Analog wurde aus 19 und 2a in 48proz. Ausbeute das ockergelbe 9-(4-N,N-Dimethylaminobenzyliden)-2,7-di-styrylfluoren (21), aus 19 und 2b in 63proz. Ausbeute das hellbraune

9-(4-N, N-Dimethylaminobenzyliden)-2, 7- bis(2, 5-dimethoxystyryl)fluoren (22) sowie aus 19 und 2d in 75proz. Ausbeute das rote 2, 7-Bis(2-thienyl-vinyl)-9-(4-N, N-dimethylaminobenzyliden)fluoren (23) erhalten.



Die Ausbeuten wurden nach intensiver Trocknung der Rohprodukte bestimmt. Wie bei 3.1.1.1 beschrieben, wurden cis-in trans-Vinyleneinheiten umgelagert. Die Struktur der Verbindungen wurde durch Elementaranalyse, Massen-, IR- und Elektronenspektren gesichert. Verbindung 20 fiel nach der Jodbehandlung in zwei Fraktionen - einer gelborangen und einer gelben - an. Die dünnschichtchromatographische Untersuchung dieser beiden Fraktionen ergab zwei geringfügig voneinander abweichende R_F -Werte (s. Exp. Teil). Die beiden Fraktionen weisen relativ stark voneinander abweichende - jeweils scharfe - Schmelzpunkte auf (s. Exp. Teil), die durch DTA-Aufnahmen (s. 3.5 Differentialthermoanalysen) voll bestätigt werden. Während die $\lambda_{\max}$ -Werte der Absorptionsmaxima der an KBr-Preßlingen aufgenommenen Elektronenspektren der beiden Fraktionen einen Unterschied von 9nm aufzeigen, stimmen

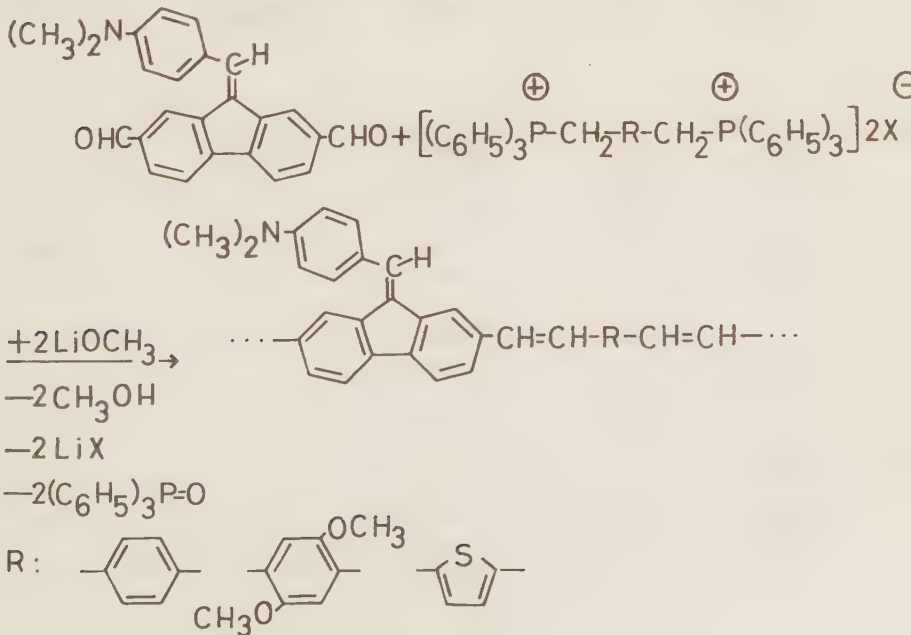
die $\lambda_{\max}$ -Werte der in DMF aufgenommenen Spektren - mit einer äußerst geringen Abweichung der Extinktionen - überein, was eventuell durch eine Isomerisierung in Lösung verursacht wird. Während die Aktivierungsenergien nahezu übereinstimmen, unterscheiden sich die σ_{298K} -Werte der elektrischen Dunkelleitfähigkeit um den Faktor 4 (s. Tab. 11). Die Elementaranalysen (s. Exp. Teil) sowie die IR-Spektren (s. 3.2.1.5 Infrarotspektren) stimmen überein. Obwohl im Vergleich zur höher schmelzenden braunorangenen Fraktion die niedriger schmelzende gelbe Fraktion eine gewisse "Löslichkeit" in DMSO aufweist, lassen sich selbst unter Zuhilfenahme der Fourier-Transformations-Technik keine 1H -NMR-Aufnahmen erhalten. Die geringe Löslichkeit beider Fraktionen in organischen Lösungsmitteln, die Übereinstimmung der IR-Spektren, die scharfen und relativ hohen Schmelzpunkte; die nur geringe Abweichung der R_F -Werte, der Extinktionen der in DMF aufgenommenen Elektronenspektren und der Werte der elektrischen Leitfähigkeit deuten das Vorhandensein von syn- und anti-Formen, deren Vinylenwasserstoffatome jeweils trans zueinander stehen, an. Untenstehend werden mögliche syn- und anti-Formen dieser Verbindung wiedergegeben.



Einkristallaufnahmen, die eine definitive Lösung dieses Problems versprächen, scheiden aus, da beide Fraktionen zumindest im makroskopischen Bereich keine Kristallinität erkennen lassen. Mit Hilfe von Debye-Scherrer-Aufnahmen (s.3.3.2 Debye-Scherrer-Aufnahmen) wurde versucht, orientierende Hinweise zu erhalten.

3.1.3.4 Darstellung der polymeren 9-substituierten 2,7-Fluorenylen- vinylene auf der Basis von 19 und aromatischer bzw. heteroaromatischer Bis-Wittigsalze

Analog der Synthese der Oligomeren wurde unter gleichen Reaktionsbedingungen aus 19 und 5a in 91proz. Ausbeute das gelborangene Poly { [9-(4-N, N-dimethylaminobenzyliden)-2, 7-fluorenylen] vinylen-1, 4-phenylen-vinylen } (24), aus 19 und 5b in 86proz. Ausbeute das orangene Poly { [9-(4-N, N-dimethylaminobenzyliden)-2, 7-fluorenylen] vinylen-1, 4-(2, 5-dimethoxyphenyl)vinylen } (25) sowie aus 19 und 5c in 74proz. Ausbeute das rote Poly { 2, 5-thiophendiylvinylen [9-(4-N, N-dimethylaminobenzyliden)-2, 7-fluorenylen] vinylen } (26) erhalten.



Die Ausbeuten wurden nach erschöpfender Extraktion mit Ethanol und nachfolgender intensiver Trocknung bestimmt.

Die Produkte beginnen in einem Bereich von 210-230°C zu erweichen. Durch Behandlung mit siedendem absol. Xylol (s. Exp. Teil) - wobei generell Farbvertiefung auftrat - wurde der Beginn der Erweichung zu höheren Temperaturen verschoben. Nach der bei 3.1.1.1 beschriebenen Behandlung mit Jod weisen die Polymeren, bei in einem Bereich von 280-300°C auftretender Verfärbung, bis 330°C keinen Schmelz- oder Erweichungspunkt bzw. -bereich auf.

Aus den bei 3.1.1.2 erwähnten Gründen wird auf die Abwesenheit von Phosphor geschlossen.

Die Ähnlichkeit bzw. Übereinstimmung der IR-Spektren der Polymeren mit denen der Oligomeren bestätigt die Struktur der Polymeren.

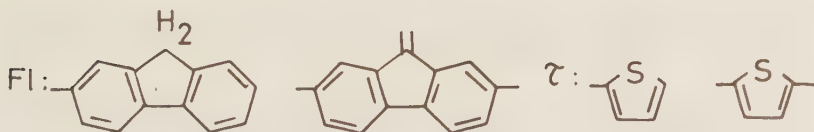
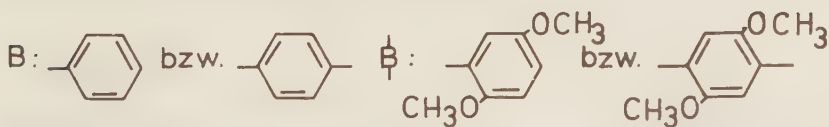
Tab. 3 Charakterisierung der aus 19 und aromatischen bzw. heteroaromatischen Mono- bzw. Bis-Wittigsalzen entstandenen oligomeren und polymeren 9-substituierten 2,7-Fluorenylenvinylene

Verbindung bzw. Polymeres	Ausbeute %	Farbe	Schmp* °C	Schmp** °C
20 $\begin{array}{c} \text{BN} \\ \\ \text{Fl-Fl-Fl} \end{array}$	86	gelb- orange gelb Δ	118-250	285-286 253
21 $\begin{array}{c} \text{BN} \\ \\ \text{B-Fl-B} \end{array}$	48	ocker- gelb	75-91	165-166
22 $\begin{array}{c} \text{BN} \\ \quad \\ \text{B-Fl-B} \\ \quad \end{array}$	63	hell- braun	72-91	108-110
23 $\begin{array}{c} \text{BN} \\ \\ \zeta\text{-F-}\zeta \end{array}$	75	rot	94-110	197-200
24 $\begin{array}{c} \text{BN} \\ \\ \dots\text{-Fl-B-}\dots \end{array}$	91	gelb- orange	212-230	>330

Tab. 3 Fortsetzung

Verbindung bzw. Polymeres	Ausbeute %	Farbe	Schmp* °C	Schmp** °C
25 BN ...-Fl-B-...	86	orange	227-249	>330
26 BN ...-Fl-...	74	rot	219 $\Delta\Delta$	>330

* Rohprodukt nach erschöpfender Extraktion mit Ethanol ** Produkt nach Jodbehandlung Δ_2 . Fraktion $\Delta\Delta$ Erweichungsbeginn

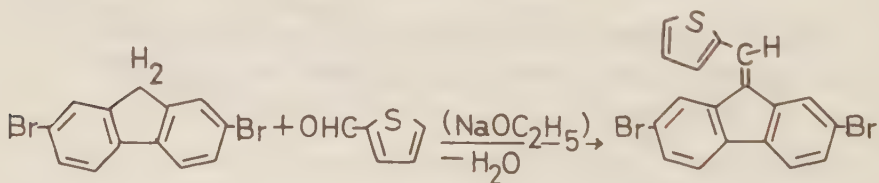


3.1.4 Synthese eines oligomeren und eines polymeren 9-substituierten 2,7-Fluorenylvinylens auf der Basis des 9-(2-Thienylmethyl)-2,7-fluorendicarbaldehyds und des Mono-Wittigsalzes 2d bzw. des Bis-Wittigsalzes 5a

3.1.4.1 Synthese des 2,7-Dibrom-9-(2-thienylmethyl)fluorens (27)

Das gelbe 2,7-Dibrom-9-(2-thienylmethyl)fluoren (27) war während der vorangegangenen Diplomarbeit via Wittigreaktion aus 2,7-Dibromfluoren-9-on und dem Wittigsalz 2d mit Lithiummethanolat als Base in 67proz. Ausbeute hergestellt worden.

Im Laufe dieser Arbeit wurde es zusätzlich analog der Synthese des 2,7-Dibrom-9-(3,4-methylenedioxybenzyliden)fluorens⁵⁰⁾ durch Kondensation von 2,7-Dibromfluoren mit 2-Thiophencarbaldehyd in einer Lösung von Natriumethanolat in Ethanol in 95proz. Ausbeute erhalten.

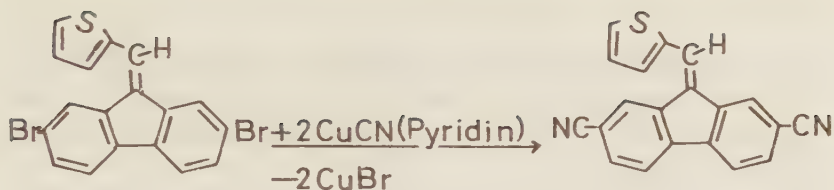


Durch Umkristallisation aus Eisessig erniedrigte sich die Ausbeute auf 81%.

Die Übereinstimmung der Schmelz- bzw. Mischschmelzpunkte sowie die Werte der Elementaranalysen beweisen die Identität des auf beiden Wegen erhaltenen Produkts.

3.1.4.2 Synthese des 9-(2-Thienylmethyl)-2,7-fluorendicarbonitrils (28)

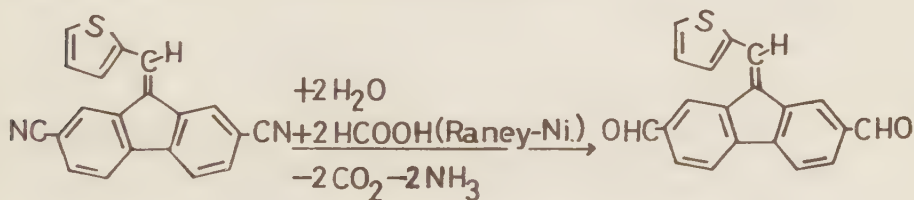
Analog der Synthese von 9 wurde das aus Toluol in gelben Nadeln ausfallende 9-(2-Thienylmethyl)-2,7-fluorendicarbonitril (28) durch Umsetzung von 27 mit CuCN in Anwesenheit von absol. Pyridin in 52proz. Ausbeute erhalten.



Die Struktur der Verbindung wurde durch Elementaranalyse, durch Massen-, IR-, Elektronen- und ^1H -NMR-Spektren gesichert.

3.1.4.3 Synthese des 9-(2-Thienylmethylen)-2,7-fluorendicarbaldehyds (29)

Analog der Synthese von 10 wurde der gelbe 9-(2-Thienylmethylen)-2,7-fluorendicarbaldehyd (29) durch Reduktion von 28 mittels Ameisensäure und Raney-Nickel in 44proz. Ausbeute erhalten.



Die bei 3.1.2.2 beschriebenen, für eine erfolgreiche Reaktion ausschlaggebenden Faktoren erwiesen sich bei der Synthese von 29 von eminenter Bedeutung.

Bei einem zur Darstellung 19 analogen Ansatz (s. Verb. 19 Exp. Teil) schieden sich in der Siedehitze gelbe Nadeln ab, deren dünnschichtchromatographische Untersuchung ergab, daß "reinstes" Ausgangsprodukt vorlag. Das nach Abfiltrieren bei Abkühlung ausfallende gelbe Reaktionsprodukt enthielt neben dem gewünschten Dicarbaldehyd einseitig umgesetztes Produkt und überwiegend Ausgangsprodukt.

Der Versuch, den Umsatz durch längeres Erhitzen in Anwesenheit des Raney-Nickels zu erhöhen, scheiterte. Der von schwefelhaltigen Zersetzungsprodukten herrührende Geruch zeigte an, daß längere Reaktionszeiten die unangenehme Eigenschaft des Thiophensystems, als Katalysatorgift

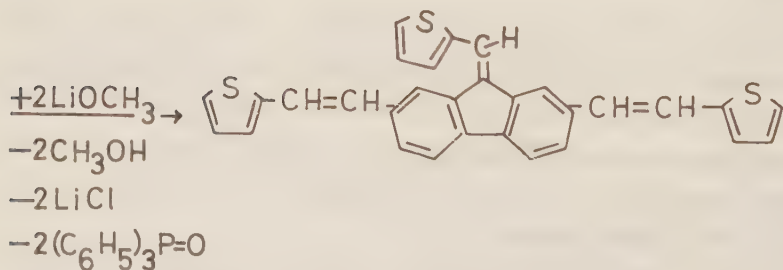
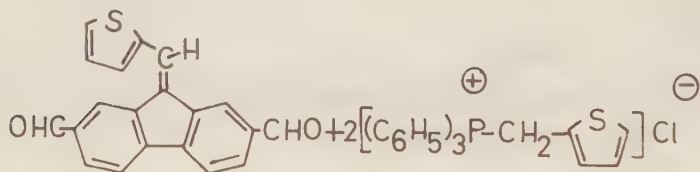
zu wirken, voll zum Tragen bringen.

Durch Verdoppelung der Menge des Katalysators sowie des Lösungsmittelgeschmischtes aus Dioxan und 75proz. Ameisensäure (1 : 1) und starke Reduzierung der Reaktionszeit wurde die Synthese von 29 erfolgreich durchgeführt.

Die Struktur der Verbindung wurde durch Elementaranalyse, durch Massen-, IR-, Elektronen- und ^1H -NMR-Spektren gesichert.

3.1.4.4 Darstellung des 9-(2-Thienylmethyl)-2,7-bis(2-thienylvinyl)fluorens (30) aus 29 und 2d

Durch Reaktion von 29 mit dem Wittigsalz 2d in einem Gemisch aus absol. DMF und absol. Ethanol mit Lithiummethanolat als Base wurde das orangefarbene 9-(2-Thienylmethyl)-2,7-bis(2-thienylvinyl)fluoren (30) in 68proz. Ausbeute erhalten.

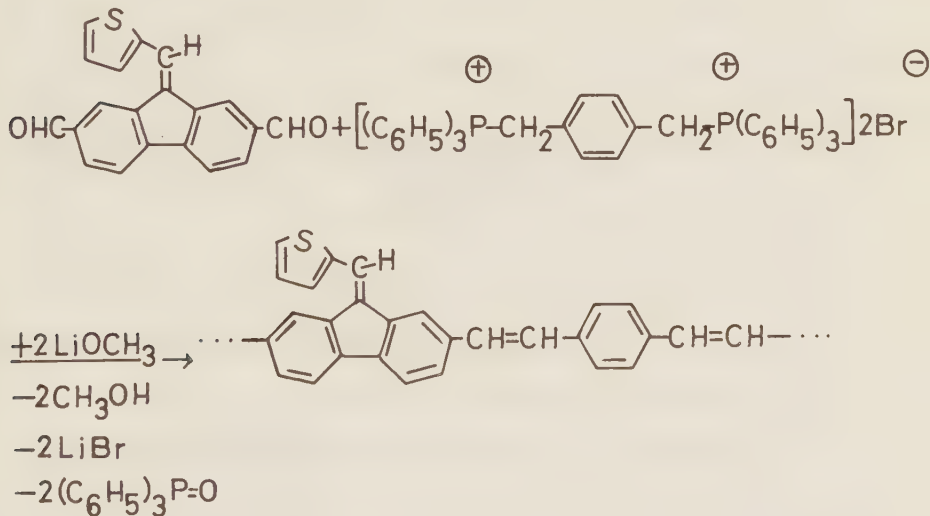


Die Ausbeute wurde nach intensiver Trocknung des Rohprodukts bestimmt. Wie bei 3.1.1.1 beschrieben, wurden cis-Vinyleneinheiten in trans-Vinyleneinheiten umgelagert. Die Struktur der Verbindung wurde durch Elementar-

analyse, durch Massenspektren-, IR- und Elektronenspektren bestätigt.

3.1.4.5 Darstellung des Poly { [9-(2-thienylmethyl)-2,7-fluorenyl] vinylen-1,4-phenylvinyl} (31) aus 29 und 5a

Analog der Synthese von 30 wurde unter gleichen Reaktionsbedingungen aus 29 und dem Bis-Wittigsalz 5a in 68proz. Ausbeute das orangerote Poly { [9-(2-thienylmethyl)-2,7-fluorenyl] vinylen-1,4-phenylvinyl} (31) erhalten.



Die Ausbeute wurde nach erschöpfender Extraktion mit Ethanol und nachfolgender intensiver Trocknung bestimmt.

Das Produkt weist einen Schmelzbereich von 217-239°C auf. Nach Behandlung in sied. absol. Xylol (s. Exp. Teil) liegt der Schmelzbereich bei 224-254°C.

Nach der bei 3.1.1.1 beschriebenen Behandlung mit Jod tritt nach bei ca. 280°C beginnender Verfärbung bis 330°C kein Schmelzpunkt auf.

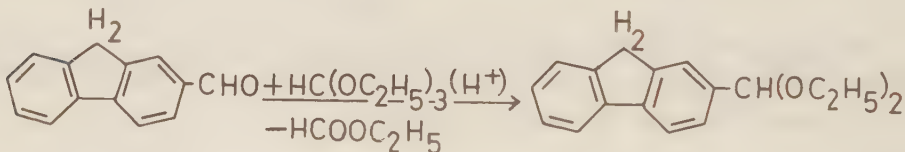
Aus den bei 3.1.1. 2 erwähnten Gründen wird auf die Abwesenheit von Phosphor geschlossen.

Die Ähnlichkeit bzw. Übereinstimmung des IR-Spektrums des Polymeren mit dem des Oligomeren bestätigt die Struktur des Polymeren.

3.1.5 Synthese der oligomeren und polymeren 2-Fluorenyl-9-ylidene auf der Basis des 1,4-Phenylbis(methylidin-9-fluoren-2-carbaldehyd)s (34) und aromatischer bzw. heteroaromatischer Mono- sowie Bis-Wittigsalze

3.1.5.1 Synthese des 2-Diethoxymethylfluorens (32)

Das farblose 2-Diethoxymethylfluoren (32) wurde durch Umsetzung des 2-Fluorencarbaldehyds^{53, 54, 55)} mit Orthoameisensäuretriethylester mit konz. Salzsäure als Katalysator in absol. Ethanol in 83proz. Ausbeute erhalten.

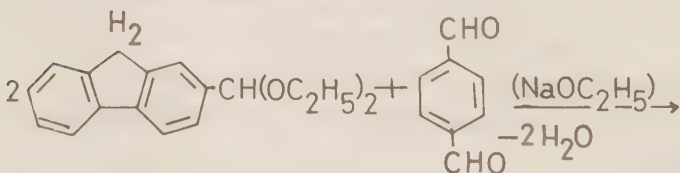


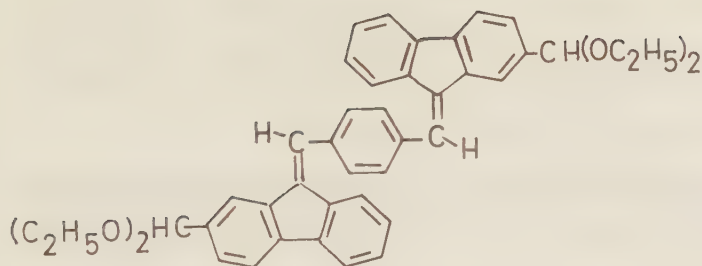
Das bei Raumtemperatur instabile Acetal erweist sich bei Aufbewahrung im Kühlschrank (ca. 4°C) als unbegrenzt haltbar.

Die Struktur der Verbindung wurde durch Elementaranalyse, Massen-, IR-, Elektronen- und ¹H-NMR-Spektren bestätigt.

3.1.5.2 Synthese des 1,4-Phenylbis(methylidin-2-diethoxymethyl-9-fluorens) (33)

Durch Kondensation von 32 mit Terephthaldicarbaldehyd in einer Lösung von Natriummethanolat in Ethanol wurde in 74proz. Ausbeute das gelbe 1,4-Phenylbis(methylidin-2-diethoxymethyl-9-fluoren) (33) erhalten.

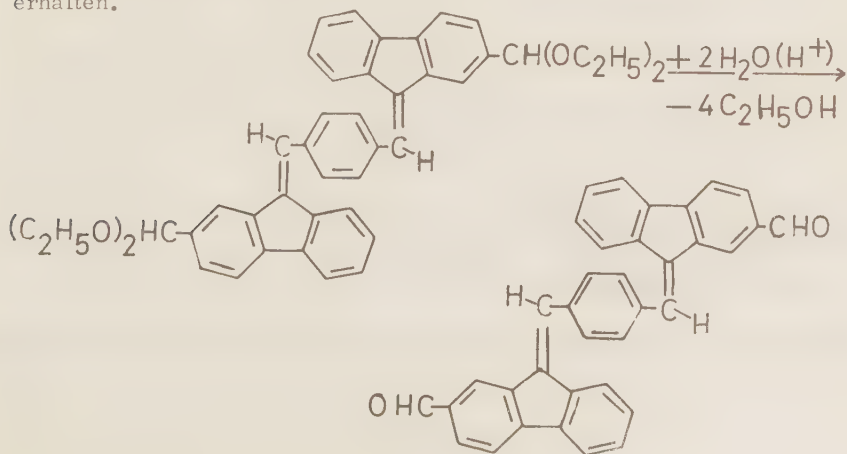




Das Produkt fällt als Gemisch sterischer Isomere an (s. 3.2.3 ^1H -NMR-Spektren). Durch zu der bei 3.1.1.1 beschriebenen Umlagerung analoge Behandlung in absol. Benzol mit einer katalytischen Menge Jod wurde bei geringem Substanzverlust der Schmelzpunkt wesentlich erhöht. Das Spektrenmaterial läßt es allerdings nicht zu, diese Schmelzpunkterhöhung einwandfrei als Konsequenz einer erfolgten Umlagerung zu bewerten. Die Struktur der Verbindung wurde durch Elementaranalyse, Massen-, IR-, Elektronen- und ^1H -NMR-Spektren gesichert.

3.1.5.3 Synthese des 1,4-Phenylbis(methylidin-9-fluoren-2-carbaldehyd)s (34)

Durch Erhitzen in Eisessig wurde 33 hydrolysiert und der gelbe 1,4-Phenylbis(methylidin-9-fluoren-2-carbaldehyd) (34) in 91proz. Ausbeute erhalten.

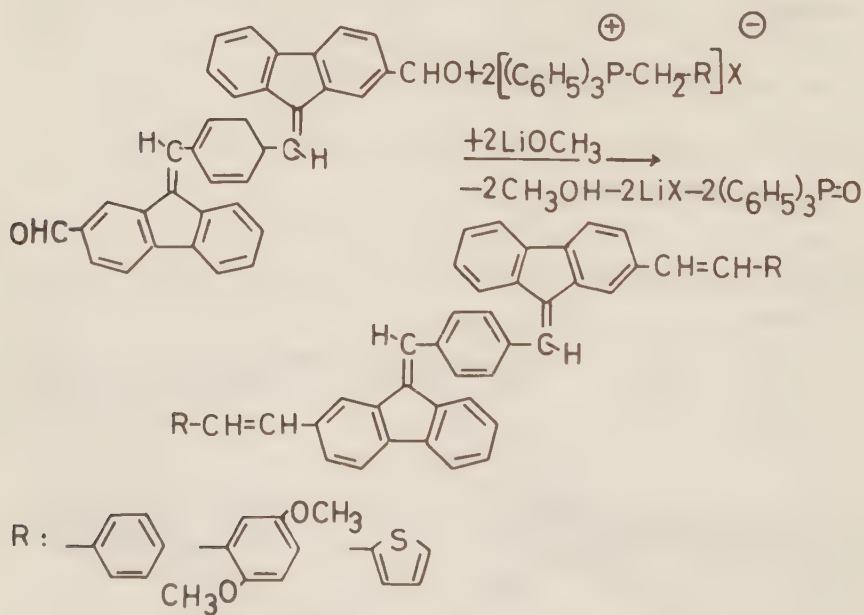


34 fällt - als Konsequenz der bei 33 auftretenden Isomerie - als Gemisch sterischer Isomerer an (s. 3.2.3 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren).

Die Struktur der Verbindung wurde durch Elementaranalyse, Massen-, IR-, Elektronen- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren gesichert.

3.1.5.4 Darstellung der oligomeren 2-Fluorenyl-9-ylidene auf der Basis von 34 und aromatischer bzw. heteroaromatischer Mono-Wittig-salze

Durch Reaktion von 34 mit dem Wittigsalz 2a in absol. DMF mit Lithium-methanolat als Base wurde in 95proz. Ausbeute das hellgelbe 1,4-Phenylenbis(methylidin-2-styryl-9-fluoren) (35), aus 34 und 2b in 87proz. Ausbeute das gelbe 1,4-Phenylenbis[methylidin-2-(2,5-dimethoxystyryl)-9-fluoren] (36) und aus 34 und 2d in 93proz. Ausbeute das gelbe 1,4-Phenylenbis[methylidin-2-(2-thienylvinyl)-9-fluoren] (37) erhalten.



Die Ausbeuten wurden nach sorgfältigem Auswaschen mit Ethanol und folgen-

der intensiver Trocknung der Rohprodukte bestimmt.

Aufgrund der geringen Löslichkeit von 34 wurde als Lösungsmittel nur DMF verwendet und als Base festes Lithiummethanolat .

Der Versuch, das Lithiummethanolat durch Kalium-tert. butanolat zu ersetzen, scheiterte, da es nicht gelang, den hierbei auftretenden feinen Niederschlag zur Sedimentation zu bringen.

Da der beim Versetzen mit Wasser ausfallende Niederschlag, wie aus IR-Spektren ersichtlich, überschüssige Base einschließt, wurden die Rohprodukte in der Zentrifuge sorgfältig mit Ethanol ausgewaschen.

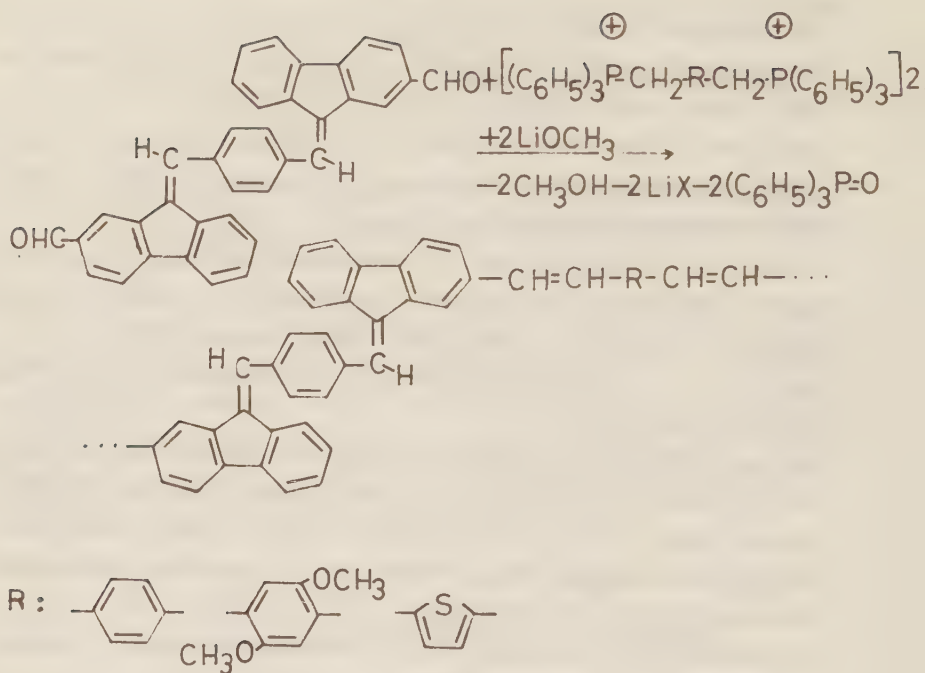
Wie bei 3.1.1.1 beschrieben, wurden cis-Vinyleneinheiten in trans-Vinyleneinheiten umgelagert.

Nach der Jodbehandlung wies das Dünnschichtchromatogramm der Verbindung 36 weiterhin zwei dicht beieinanderliegende Fraktionen auf. Die Substanz wurde nochmals - diesmal sieben Tage - in sied. absol. Xylol mit einer katalytischen Menge Jod behandelt. Das daraus resultierende Produkt erwies sich als DC-einheitlich.

Die Struktur der Verbindungen wurde durch Elementaranalyse, Massen-, IR- und Elektronenspektren bestätigt.

3.1.5.5 Darstellung der polymeren 2-Fluorenyl-9-ylidene auf der Basis von 34 und aromatischer bzw. heteroaromatischer Bis-Wittigsalze

Analog der Darstellung der Oligomeren wurde durch Umsetzung von 34 mit dem Bis-Wittigsalz 5a in absol. DMF mit Lithiummethanolat als Base in 84proz. Ausbeute das gelborangene Poly(2-fluorenyl-9-ylidenmethyldin-1,4-phenylenmethyldin-2-fluorenyl-9-yliden-vinyl-1,4-phenylenvinyl) (38), aus 34 und 5b in 68proz. Ausbeute das ockerfarbene Poly [2-fluorenyl-9-ylidenmethyldin-1,4-phenylenmethyldin-2-fluorenyl-9-yliden-vinyl-1,4-(2,5-dimethoxyphenyl)vinyl] (39) sowie aus 34 und 5c in 74proz. Ausbeute das dunkelrote Poly(2,5-thiophendiylvinyl-2-fluorenyl-9-ylidenmethyldin-1,4-phenylenmethyldin-2-fluorenyl-9-yliden-vinyl) (40) erhalten.



Da der Versuch, analog der Darstellung der Oligomeren, in Suspension zu arbeiten, scheiterte - die Elementaranalysen wiesen eine Abweichung des C-Wertes im Bereich von -25% auf, die IR-Spektren zeigten starke Banden für Carbonylabsorption bei $1685\text{-}1700\text{cm}^{-1}$ und wiesen auf die Anwesenheit von Base durch eine scharfe Bande bei 3570cm^{-1} hin - wurden die Versuchsbedingungen variiert.

Durch Verdoppelung der Menge des als Lösungsmittel dienenden DMF und Erhitzen auf 60°C wurde eine vollständige Lösung des Carbaldehyds 34 erreicht. Um Wiederausfällung des nicht oder nur unvollständig umgesetzten bifunktionellen Carbaldehyds 34 zu vermeiden, wurde die Reaktion statt wie bisher bei Raumtemperatur bei einer Badtemperatur von 60°C gestartet. Um weiterhin eine sich negativ auf die Löslichkeit des Carbaldehyds 34 auswirkende Verdünnung des DMF zu vermeiden, wurde, wie schon bei den entsprechenden Oligomeren, statt einer Lösung von Lithiummethanolat in Methanol festes Lithiummethanolat als Base eingesetzt.

Zur Beseitigung eventuell eingeschlossener Base wurde das Rohprodukt in der Zentrifuge sorgfältig mit Ethanol ausgewaschen und anschließend erschöpfend mit Ethanol extrahiert.

Der Erfolg dieser Maßnahmen zeigte sich schon in den IR-Spektren der Polymeren. Die für Carbonylabsorption charakteristische Bande bei $1685-1700\text{cm}^{-1}$ trat nur noch mit äußerst geringer Intensität auf bzw. fehlte ganz. Die oben erwähnte Bande bei 3570cm^{-1} konnte nicht mehr beobachtet werden. Die Elementaranalysen ergaben jetzt nur noch Abweichungen von den berechneten Werten, die durchaus im zu erwartenden Bereich Polymerer dieses Typs liegen.

Die Ausbeuten wurden nach erschöpfender Extraktion mit Ethanol und folgender intensiver Trocknung der Rohprodukte bestimmt. Die Schmelz- bzw. Erweichungsbereiche sind der Tabelle 4 zu entnehmen. Durch Behandlung mit sied. absol. Xylol (s. Exp. Teil) wurden die Schmelzbereiche zu höheren Temperaturen verschoben. Nach der bei 3.1.1.1 beschriebenen Jodbehandlung wurde eine weitere Erhöhung der Schmelz- bzw. Erweichungsbereiche festgestellt (s. Tab. 4).

Die Abwesenheit charakteristischer Banden der Phosphor-Phenyl-Bindung in den IR-Spektren⁴⁹⁾ der Polymeren 38 - 40 läßt auf die Abwesenheit phosphorhaltiger Endgruppen schließen.

Die Ähnlichkeit bzw. Übereinstimmung der IR-Spektren der Polymeren mit denen der Oligomeren bestätigt die Struktur der Polymeren.

Tab. 4 Charakterisierung der aus 34 und aromatischen bzw. heteroaromatischen Mono-bzw. Bis-Wittigsalzen entstandenen oligomeren und polymeren 2-Fluorenyl-9-ylidene

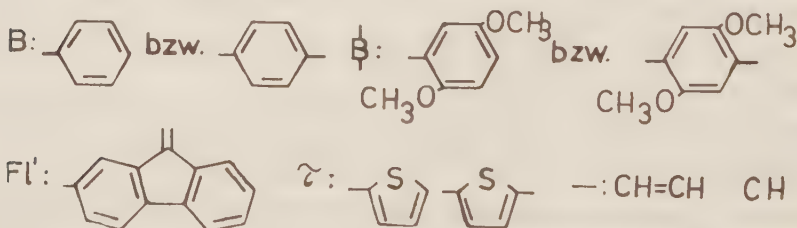
Verbindung bzw. Polymeres	Ausbeute %	Farbe	Schmp [*] °C	Schmp ^{**} °C
35 B-Fl'-B-Fl'-B	95	hell- gelb	92-210	249-251
36 B-Fl'-B-Fl'-B	87	gelb	111-119	119-120

Tab. 4 Fortsetzung

Verbindung bzw. Polymeres	Ausbeute %	Farbe	Schmp* °C	Schmp** °C
37 ζ -Fl'-B-Fl'- ζ	93	gelb	87-116	278-280
38 ...-Fl'-B-Fl'-B-...	84	gelb- orange	244-266	289-294
39 ...-Fl'-B-Fl'- $\overset{ }{B}$ -...	68	ocker	222-239	273-290
40 ...- ζ -Fl'-B-Fl'-...	74	dunkel- rot	220-231	>330

* Rohprodukt nach erschöpfender Extraktion mit Ethanol

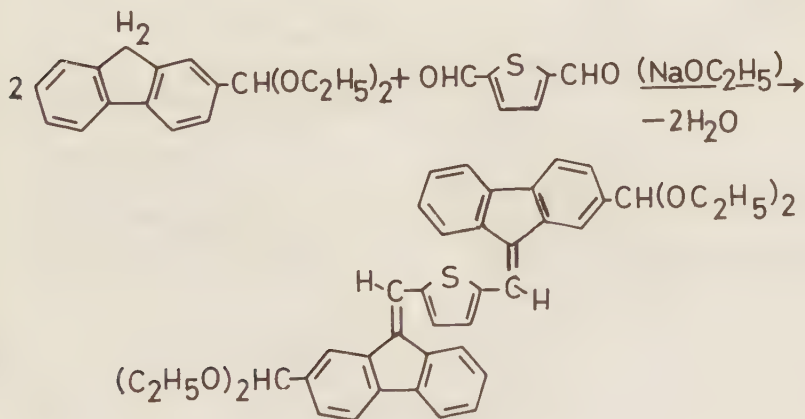
** Produkt nach Jodbehandlung



3.1.6 Synthese der oligomeren und polymeren 2-Fluorenyl-9-ylidene auf der Basis des 2,5-Thiophendiylbis(methylidin-9-fluoren-2-carbaldehyd)s (42) und aromatischer bzw. heteroaromatischer Mono- sowie Bis-Wittigsalze

3.1.6.1 Synthese des 2,5-Thiophendiylbis(methylidin-2-diethoxymethyl-9-fluoren)s (41)

Durch Kondensation von 32 mit 2,5-Thiophendicarbaldehyd in einer Lösung von Natriumethanolat in Ethanol wurde das dunkelrote 2,5-Thiophendiylbis(methylidin-2-diethoxymethyl-9-fluoren) (41) in 70proz. Ausbeute erhalten.



Da das Acetal sich als thermisch relativ instabil erwies, mußte die Aufarbeitung des Rohprodukts äußerst schonend vorgenommen werden (s. Exp. Teil).

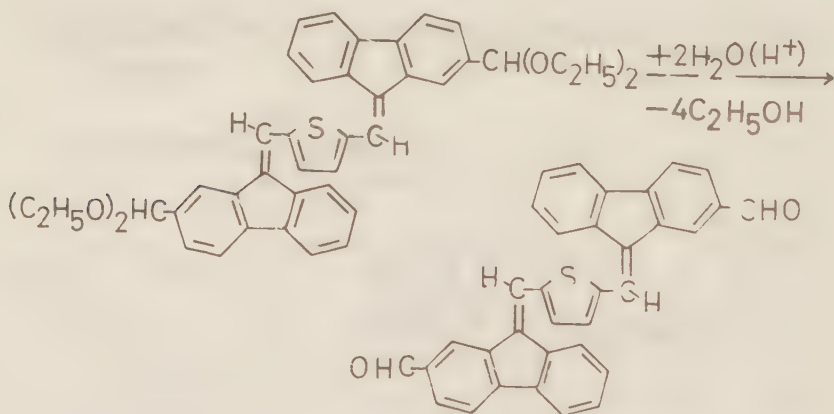
Die oben erwähnte Ausbeute wurde nach schonender Umkristallisation aus Petrolether (40-80°C) und folgender intensiver Trocknung bestimmt. Analog zu Verbindung 33 fällt 41 in Form eines Gemisches von sterischen Isomeren (s. 3.2.3 ¹H-NMR Spektren) an. Beim Versuch, durch Erhitzen in absol. Xylol mit einer katalytischen Menge Jod eine Umlagerung und damit auch sterische Einheitlichkeit zu erreichen, trat teilweise Zersetzung des Acetals ein. Das IR-Spektrum des mit Jod behandelten Produkts

weist neben den, den acetalischen Gruppen zuzuordnenden Banden eine sehr starke Bande bei 1680cm^{-1} auf, die der Carbonylabsorption aromatischer Aldehyde entspricht.

Die Struktur der Verbindung wurde durch Elementaranalyse, Massen-, IR-, Elektronen- und ^1H -NMR-Spektren gesichert.

3.1.6.2 Synthese des 2,5-Thiophendiylbis(methylidin-9-fluoren-2-carbaldehyd)s (42)

Durch Erhitzen in Eisessig wurde 41 hydrolisiert und in 96proz. Ausbeute der tiefrote 2,5-Thiophendiylbis(methylidin-9-fluoren-2-carbaldehyd) erhalten.



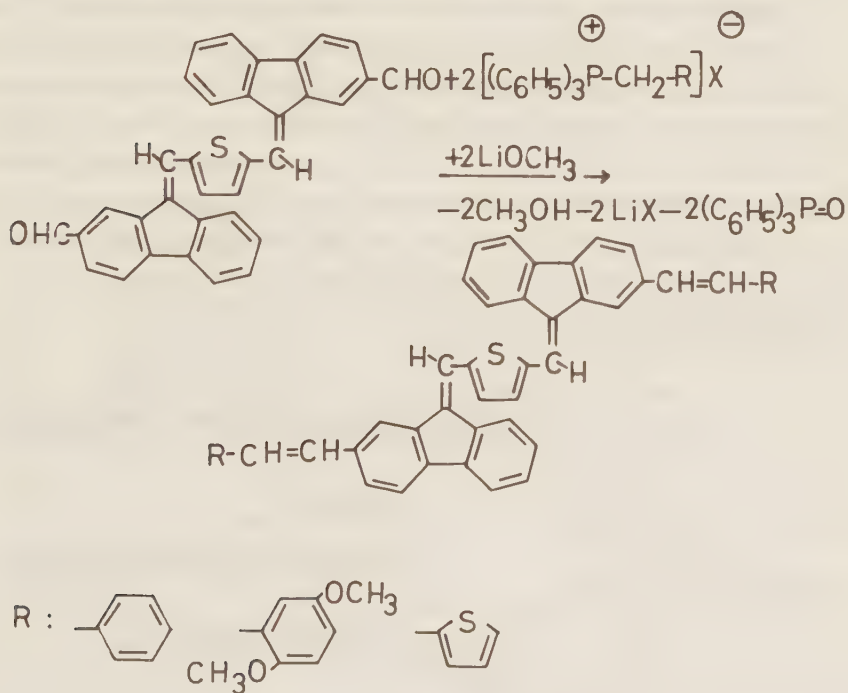
Die NMR-spektroskopische Untersuchung (s. 3.2.3 ^1H -NMR-Spektren) zeigt das Vorliegen von Isomeren an.

Bei der dünnsschichtchromatographischen Untersuchung tritt keine Auftrennung dieser Isomeren auf.

Die Struktur der Verbindung wurde durch Elementaranalyse, Massen-, IR-, Elektronen- und ^1H -NMR-Spektren gesichert.

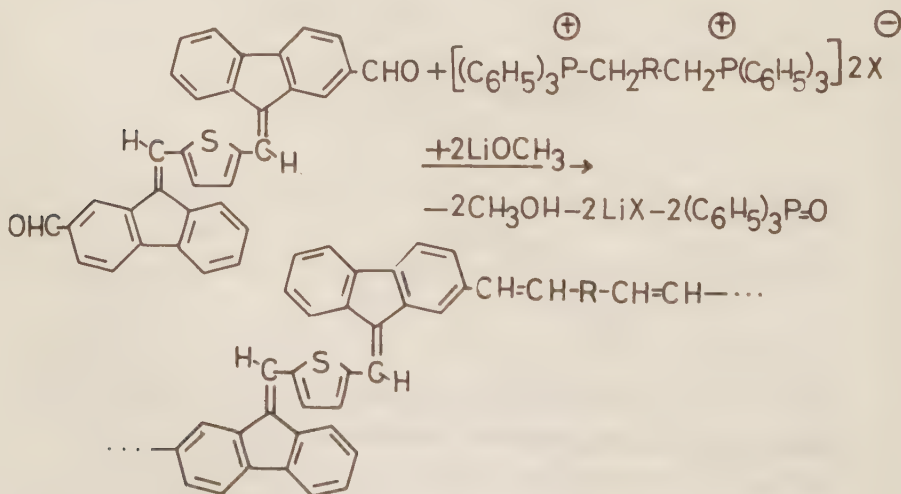
3.1.6.3 Darstellung der oligomeren 2-Fluorenyl-9-ylidene auf der Basis von 42 und aromatischer bzw. heteroaromatischer Mono-Wittigsalze

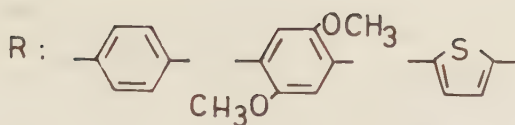
Durch Reaktion von 42 mit dem Wittigsalz 2a in absol. DMF mit Lithiummethanolat als Base wurde in 78proz. Ausbeute das rote 2,5-Thiophendiylbis(methylidin-2-styryl-9-fluoren) (43), aus 42 und 2b in 79proz. Ausbeute das rote 2,5-Thiophendiylbis[methylidin-2-(2,5-dimethoxystyryl)-9-fluoren] (44) sowie aus 42 und 2d in 92proz. Ausbeute das gelbe 2,5-Thiophendiylbis[methylidin-2-(2-thienylvinyl)-9-fluoren] (45) erhalten.



Die Ausbeuten wurden nach sorgfältigem Auswaschen der Rohprodukte mit Ethanol und folgender intensiver Trocknung bestimmt.

Wie bei 3.1.1.1 beschrieben, wurden cis-Vinyleneinheiten in trans-Vinyleneinheiten umgelagert. Nach der Jodbehandlung wies das Dünnschichtchromatogramm der Verbindung 44 weiterhin drei dicht beieinanderliegende Frak-





Die Ausbeuten wurden nach erschöpfender Extraktion der Rohprodukte mit Ethanol und folgender intensiver Trocknung bestimmt.

Die Schmelz- bzw. Erweichungsbereiche sind der Tabelle 5 zu entnehmen. Durch Behandlung mit sied. absol. Xylol (s. Exp. Teil) wurden die Schmelzbereiche zu höheren Temperaturen verschoben. Nach der bei 3.1.1.1 beschriebenen Jodbehandlung wurde eine weitere Erhöhung des Schmelzbereiches des Polymeren 47 festgestellt. Die Polymeren 46 und 48 weisen bis 330°C keinen Schmelzpunkt auf (s. Tab. 5).

Aus den bei 3.1.5.5 erwähnten Gründen wird auf die Abwesenheit von Phosphor geschlossen.

Die grosse Ähnlichkeit bzw. Übereinstimmung der IR-Banden der Polymeren mit denen der Oligomeren beweist die Struktur der Polymeren.

Tab. 5 Charakterisierung der aus 42 und aromatischen bzw. heteroaromatischen Mono- bzw. Bis-Wittigsalzen entstandenen oligomeren und polymeren 2-Fluorenyl-9-ylidene

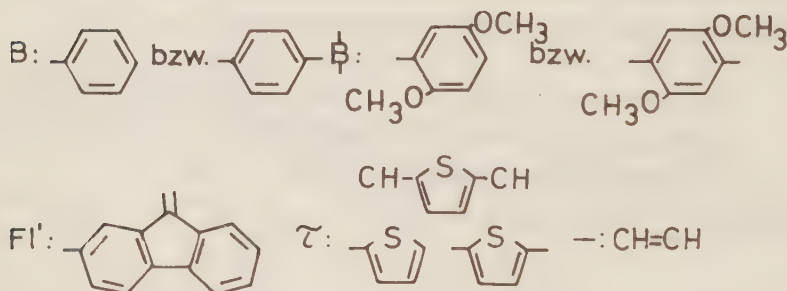
Verbindung bzw. Polymeres	Ausbeute %	Farbe	Schmp* °C	Schmp** °C
43 B-Fl'- ζ -Fl'-B	78	rot	86-105	196-200
44 B-Fl'- ζ -Fl'-B	79	rot	93-103	137
45 ζ -Fl'- ζ -Fl'- ζ	92	gelb	88-100	178-190

Tab. 5 Fortsetzung

Verbindung bzw. Polymeres	Ausbeute %	Farbe	Schmp* °C	Schmp*** °C
46 ...- $\tilde{\zeta}$ -Fl'-B-Fl'-...	71	rot	198-214	>330
47 ...- $\tilde{\zeta}$ -Fl'- β -Fl'-...	91	rot	212-233	254-262
48 ...- $\tilde{\zeta}$ -Fl'- $\tilde{\zeta}$ -Fl'-...	72	dunkel- rot	214-230	>330

* Rohprodukt nach erschöpfender Extraktion mit Ethanol

*** Produkt nach Jodbehandlung

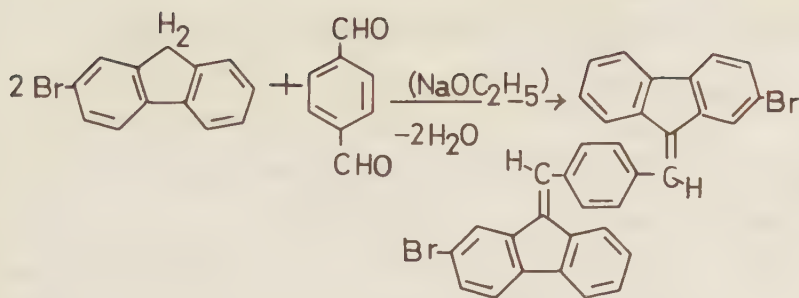


3.1.7 Darstellung von Donator-Akzeptor-Komplexen aus Fluoren-9-ylidenen und TCNQ*

3.1.7.1 Synthese des 1,4-Phenylbis(methylidin-2-brom-9-fluoren)s (49)

Durch Kondensation von 2-Bromfluoren⁵⁶⁾ mit Terephthaldicarbaldehyd in einer Lösung von Natriummethanolat in Ethanol wurde das hellgelbe 1,4-Phenylbis(methylidin-2-brom-9-fluoren) (49) in 96proz. Ausbeute erhalten.

* Tetracyanochinodimethan



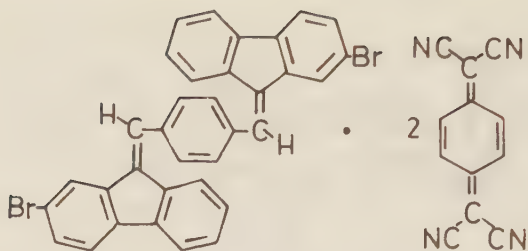
Durch zweimalige Umkristallisation aus Benzol/Ethanol sank die Ausbeute auf 60%.

Die Struktur der Verbindung wurde durch Elementaranalyse, Massen-, IR- und Elektronenspektren bestätigt.

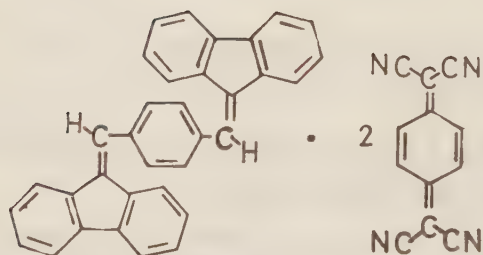
3.1.7.2 Darstellung der Donator-Akzeptor-Komplexe aus TCNQ und 49 bzw. 1,4-Phenylenbis(methylydin-9-fluoren)

Der Versuch, durch Reaktion von oligomeren 2-Fluorenyl-9-ylidenen vom Typ der Verbindung 45 mit TCNQ Donator-Akzeptor-Komplexe herzustellen, zeitigte nur unbefriedigende Ergebnisse. Beim Einengen des als Lösungsmittel dienenden Benzols fiel stets ein Gemisch eines dunklen Niederschlags mit - allein schon an der Farbe zu erkennendem - freiem oligomeren 2-Fluorenyl-9-yliden an. Dieser negative Effekt wird 1. auf die geringe Löslichkeit der eingesetzten Aromaten im verwendeten Lösungsmittel und 2. auf sterische Hinderung (s. 3.2.3 ¹H-NMR-Diskussion der Verbindungen 41 und 42) zurückgeführt.

Dagegen resultierten aus Umsetzung von 49 und TCNQ sowie aus 1,4-Phenylenbis(methylydin-9-fluoren) und TCNQ intensiv gefärbte Donator-Akzeptor-Komplexe, deren Elementaranalysen, unabhängig vom Ansatzverhältnis TCNQ : Aromat, einem Verhältnis TCNQ : Aromat = 2 : 1 entsprechen.



(50)



(51)

Die Beträge der Dunkelleitfähigkeiten dieser DA-Komplexe übersteigen die der TCNQ-freien Aromaten um einen Faktor von ca. 10^8 .

Der Vergleich der Elementaranalysen, der Farbe, der Dunkelleitfähigkeiten und der Elektronenspektren der Komplexe mit denen der Ausgangsverbindungen beweist die Existenz dieser Donator-Akzeptor-Komplexe.

3.2 Spektroskopische Eigenschaften der hergestellten Verbindungen bzw. Polymeren

3.2.1 Infrarotspektren

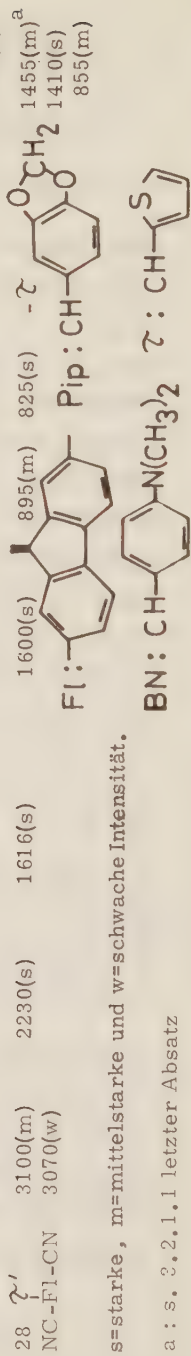
3.2.1.1 Infrarotspektren der Dicarbonitrile 9, 18 und 28

Die IR-Spektren der Dicarbonitrile 9, 18 und 28 weisen übereinstimmend einige typische Banden auf. So treten im Bereich von $3040\text{--}3100\text{cm}^{-1}$ Banden geringer bis mittlerer Intensität für aromatische CH-Valenzschwingung, im Bereich von $2230\text{--}2240\text{cm}^{-1}$ Banden starker Intensität für CN-Valenzschwingung, im Bereich von $1615\text{--}1635\text{cm}^{-1}$ die der aromatenkonjugierten C=C-Valenzschwingung entsprechenden mittelstarken bis starken Banden (bei 18 von der bei 1600cm^{-1} mit starker Intensität auftretenden Aromatenbande verdeckt), im Bereich von $1495\text{--}1620\text{cm}^{-1}$ mit mittlerer bis starker Intensität Aromatenbanden sowie im Bereich von $825\text{--}895\text{cm}^{-1}$ Banden mittlerer bis starker Intensität auf, die das Substitutionsmuster der aromatischen bzw. heteroaromatischen Systeme wiedergeben. Zusätzlich treten den jeweiligen Substituenten entsprechende Banden in den dafür typischen Bereichen in erwarteter Intensität auf. Die bei 18 bei 1340 und 1375cm^{-1} auftretenden scharfen Banden starker Intensität sind gemäß N.B. Colthup⁴⁹⁾ der N-C-Schwingung der Dimethylaminogruppe zuzuordnen. Die dem Strukturelement $\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}$ zuzuordnende Bande, die gemäß D.H. Williams und I. Fleming⁵⁷⁾ im Bereich von $790\text{--}840\text{cm}^{-1}$ auftreten sollte, tritt bei 9 relativ scharf mit mittlerer Intensität bei 795cm^{-1} auf. Im allgemeinen wird diese Bande allerdings vom Substitutionsmuster der Aromaten bzw. der Heteroaromaten verdeckt.

Konnte bisher bei neben Alkylgruppen auch Thiophensysteme enthaltenden Substanzen keine eindeutige Zuordnung der Banden im Bereich von $1400\text{--}1460\text{cm}^{-1}$ getroffen werden (s. 3.2.1.4 Polymeres 8), so muß jetzt ein weiterer Faktor berücksichtigt werden. Substanzen, die weder Alkyl-, Alkoxy- oder N-Alkylgruppen noch Thiophensysteme enthalten wie z.B. Verbindung 35 und das Polymere 38, weisen bei 1455 und 1425cm^{-1} jeweils eine

Tab. 6 Wellenzahlen (in cm^{-1}) einiger charakteristischer IR-Banden der 9-substituierten Dicarbonitrile

Verbindung	CH-Valenz aromatisch	CN-Valenz	C=C-Valenz aromatenkonjugiert	Aromatenbanden	Substitutionsmuster der Aromaten	Sonstige
					1H 2H	
9 Pip NC-F1-CN	3070(w)	2240(s)	1635(m)	1620(m) 1610(s) 1510(s) 1495(s)	890(m)	825(s) CH ₂ -Valenz CH ₂ -Deform. 1420(s) ^a 1450(s) ^a 2790(w)
18 BN NC-F1-CN	3070(w) 3040(w)	2235(s)	---	1600(s) 1530(s)	895(m) 885(m)	825(s) CH ₃ -Valenz CH ₃ -Deform. 1460(m) ^a 1450(m) ^a 1420(m) ^a 2820(m) 2860(m) 2910(m) 795(m) 1245(s) 1270(s) 1045(s)
						CH-Wagg. R ₂ C=CHR
						N-C



s=starke, m=mittelstarke und w=schwache Intensität.

a: s. 2.2.1.1 letzter Absatz

scharfe Bande hoher Intensität auf (s. Tab. 11). Damit muß die jeweilige Zuordnung der Banden im Bereich von $1420\text{-}1430\text{cm}^{-1}$ und $1450\text{-}1460\text{cm}^{-1}$ als nicht voll aussagekräftig angesehen werden.

3.2.1.2 Infrarotspektren der Acetale 32, 33 und 41

Die IR-Spektren der Acetale 32, 33 und 41 weisen im Bereich von $3020\text{-}3055\text{cm}^{-1}$ Banden schwacher Intensität für aromatische CH-Valenz auf. Im Bereich von $2870\text{-}2970\text{cm}^{-1}$ treten mittelstarke bis starke Banden für CH-Valenz der acetalischen Gruppe ($\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$) auf. Bei $1500\text{-}1610\text{cm}^{-1}$ treten mittelstarke bis starke Aromatenbanden, bei $1400\text{-}1480\text{cm}^{-1}$ schwache bis starke Banden für CH-Deformation der Methyl- bzw. Methylen- gruppen und im Bereich von $1050\text{-}1275\text{cm}^{-1}$ mittelstarke bis starke Banden für CO-Valenz des $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \\ | \end{array}$ -Strukturelements auf. Im Bereich von 730 bis 890cm^{-1} wird das Substitutionsmuster der aromatischen Systeme durch Banden schwacher bis starker Intensität wiedergegeben.

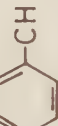
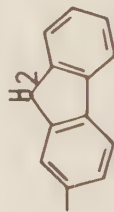
Bei Verbindung 41 tritt bei 800cm^{-1} eine dem in 2,5-Stellung substituierten Thiophensystem zuzuordnende Bande schwacher Intensität auf.

Die IR-Spektren der Acetale 33 und 41 - mit 9-substituiertem Fluorensystem - weisen bei 1630 bzw. 1620cm^{-1} starke, der aromatenkonjugierten $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung entsprechende Banden auf.

Tab. 7 Wellenzahlen (in cm^{-1}) einiger charakteristischer IR-Banden der Acetale 32, 33 und 41

Verbindung	CH-Valenz aromatisch	CH-Valenz $\text{CH}_3, \text{CH}_2,$ $\text{CH}_2, \text{OCH}_2$	C=C-Valenz aromaten- konjugiert	Aro- maten- banden	CH-Deform. $\text{CH}_3, \text{CH}_2,$ asym.	CO-Valenz	Substitutionsmuster der Aromaten 1H 2H 4H
32 Fl-Ac	3040(w) 3020(w)	2970(s) 2925(m) 2875(s)	---	1610(m)	1470(m) 1455(m) ^a 1425(m) ^a 1400(s)	1275(m) 1210(s) 1050(s)	880(w) 840(s) 765(s) 735(m) 730(s)
33 Fl'-Ac B Ac-Fl'	3055(w) 3020(w)	2970(s) 2925(m) 2880(s)	1630(s)	1505(m)	1480(w) 1455(s) ^a 1425(s) ^a	1275(m) 1205(s) 1055(s)	890(m) 845(m) 775(s) 830(s) 735(s)
41 Fl'-Ac Z Ac-Fl'	3050(w)	2970(s) 2925(m) 2870(s)	1620(s)	1595(s)	1480(w) ^a 1450(m) ^a 1420(s)	1270(m) 1200(m) 1055(s)	870(w) 840(m) 770(s) 835(s) 730(s) -Z-:800(w)

s=starke, m=mittelstarke, w=schwache Intensität, a: s. 3.2.1.1 letzter Absatz.



Fl':

3.2.1.3 Infrarotspektren der Dicarbaldehyde 10, 19, 29, 34 und 42

Im Bereich von 3040 bis 3070cm⁻¹ weisen die IR-Spektren der Dicarbaldehyde 10, 19, 29, 34 und 42 Banden schwacher bis starker Intensität für aromatische CH-Valenz auf. Im Bereich von 2710-2830cm⁻¹ treten schwache bis starke Banden sowie bei 1680-1685cm⁻¹ starke Banden auf, die der CH- bzw. CO-Valenzschwingung der aldehydischen Gruppe (-CHO) entsprechen. Bei 1615-1635cm⁻¹ weisen die IR-Spektren mittelstarke bis starke Banden für aromatenkonjugierte C=C-Valenz und im Bereich von 1490-1605cm⁻¹ Aromatenbanden mit generell hoher Intensität auf.

Das Substitutionsmuster der aromatischen Systeme wird durch Banden schwacher bis starker Intensität im Bereich von 730 bis 895cm⁻¹ wiedergegeben.

Die jeweils unterschiedlichen Substituenten ergeben in den entsprechenden Bereichen Signale erwarteter Intensität (s. Tab. 8).

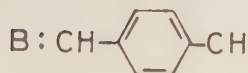
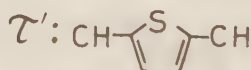
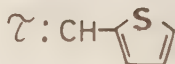
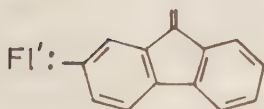
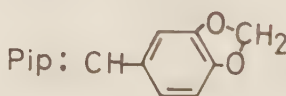
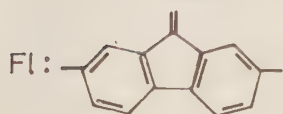
Tab. 8 Wellenzahlen (in cm⁻¹) einiger charakteristischer IR-Banden der Dicarbaldehyde 10, 19, 29, 34 und 42

Verbindung	CH-Valenz aromatisch	CH-Valenz -CHO	CO-Valenz -CHO	C=C-Valenz aromaten- konjugiert	Aromaten- banden
10 <u>Pip</u> OHC-F1-CHO	3070(w)	2830(m) 2740(m)	1680(s)	1635(m)	1605(s) 1500(s) 1490(s)
19 <u>BN</u> OHC-F1-CHO	3040(w)	2710(m)	1685(s)	---	1595(s) 1525(s)
29 <u>?</u> OHC-F1-CHO	3070(w)	2830(w) 2730(w)	1680(s)	1615(s)	1605(s) 1573(s)
34 F1'-CHO B OHC-F1'	3050(m)	2820(w) 2730(w)	1685(s)	1625(s)	1600(s) 1570(m) 1505(m)
42 F1'-CHO ? OHC-F1'	3050(s)	2820(s) 2760(w) 2740(s)	1685(s)	1615(s)	1600(s) 1570(s)

Tab. 8 Fortsetzung

Verbindung	Substitutionsmuster der Aromaten			Sonstige	
	1H	2H	4H		
10	895(m)	835(m) 820(s)	---	<u>CH₂-Valenz</u> O-CH ₂ -O <u>C-O-Valenz</u> =C-O-C- 	2910(m) 1270(m) 1240(s) 1040(s)
19	885(m)	860(m)	---	<u>CH₃-Valenz</u> N-CH ₃ N-C	2935(w) 2840(m) 2810(s) 1370(s) 1345(s)
29	895(w)	820(s)	---	<u>-τ</u>	1450(m) ^a 1415(s) 855(m)
34	870(w)	835(m)	735(s)		
42	870(m)	825(m)	780(s) 730(s)	<u>-τ-</u>	805(w)

s=starke, m=mittelstarke und w=schwache Intensität. a:s.3.2.1.1 letzter Absatz



3.2.1.4 Infrarotspektren der oligomeren und polymeren 2,7-Fluorenyl- vinylene 3,4 und 6 - 8

Die IR-Spektren der Polymeren 6-8 und der Oligomeren 3 und 4 weisen eine weitgehende Übereinstimmung auf. Bei den substituierten Verbindungen bzw. Polymeren treten zusätzlich die Substituentenbanden auf (s. Tab. 9). In jeweils guter Übereinstimmung zeigen diese Verbindungen bzw. Polymeren einige typische Banden. So treten im Bereich von $3040-3065\text{ cm}^{-1}$ in geringer bis mittlerer Intensität Banden für aromatische CH-Valenzschwingungen, im Bereich von $1630-1645\text{ cm}^{-1}$ die für die aromatenkonjugierte Doppelbindungsvalenzschwingung (C=C-Valenz) typischen schwachen bis mittelstarken Banden, im Bereich von $3000-3030\text{ cm}^{-1}$ mit schwacher bis starker Intensität Banden für CH-Valenz der -CH=CH-trans-Einheit, im Bereich von $1260-1300\text{ cm}^{-1}$ schwache bis mittelstarke Banden für CH-Rocking der trans-CH=CH-Einheit und im Bereich von $950-970\text{ cm}^{-1}$ starke Banden für Waggingschwingungen der trans-CH=CH-Einheit auf.

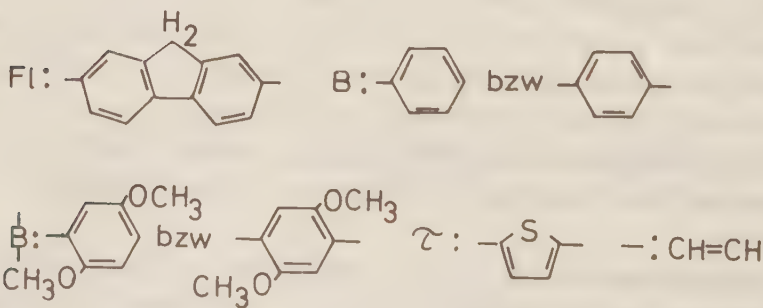
Die freie CH_2 -Gruppe des Fluorensystems zeigt sich durch das Auftreten meist schwacher Banden für CH_2 -Valenzschwingung im Bereich von $2900-2960\text{ cm}^{-1}$, weiterhin durch das Auftreten der Banden der asymmetrischen CH_2 -Deformationsschwingungen im Bereich von $1400-1475\text{ cm}^{-1}$ mit mittlerer bis starker Intensität sowie der schwachen bis starken Banden für CH_2 -Rocking im Bereich von $715-750\text{ cm}^{-1}$. Da im Bereich von $1400-1460\text{ cm}^{-1}$ neben den für asymmetrische CH_2 -Deformation typischen Banden auch Banden des Thiophensystems⁵⁸⁾ auftreten, konnten diese beim Polymeren 8 nicht einwandfrei zugeordnet werden (s. 3.2.1.1 letzter Absatz). Im Bereich von $1480-1605\text{ cm}^{-1}$ befinden sich dem aromatischen System bzw. dem Thiophensystem zuzuordnende schwache bis starke Banden.

Das Substitutionsmuster der aromatischen Systeme wird durch Banden schwacher bis starker Intensität im Bereich von $755-880\text{ cm}^{-1}$ wiedergegeben. Auf die Angabe der Wellenzahlen dieser Banden wurde in Tab. 9 verzichtet. Die Polymeren 6-8 weisen im Bereich von $1690-1700\text{ cm}^{-1}$ schwache Banden auf, die auf aldehydische Endgruppen hinweisen.

Tab. 9 Wellenzahlen (in cm^{-1}) einiger charakteristischer IR-Banden der oligomeren und polymeren 2,7-Fluorenylvinylene

Verbindung bzw. Polymeres	CH-Valenz aromatisch	CH-Valenz -CH=CH- trans	CH ₂ -Valenz	C=C-Valenz aromaten- konjugiert	Aromaten- banden
3 B-Fl-B	3065(m)	3030(s)	2940(w)	1635(m)	1600(s) 1500(s)
4 B-Fl-B	3050(w)	3000(m)	2940(m)	1630(m)	1605(s) 1495(s)
6 ...-Fl-B-...	3050(w)	3005(m)	2960(w)	1630(m)	1605(s) 1505(m)
7 ...-Fl-B-...	3040(w)	3000(w)	2930(w)	1645(m)	1610(m) 1495(s)
8 ...- $\tilde{\tau}$ -Fl-...	3055(w)	3005(m)	2900(w)	1645(w)	1605(s) 1480(m)

s=starke, m=mittelstarke und w=schwache Intensität. a:s.3.2.1.1 letzter Absatz.



Tab. 9 Fortsetzung

Verbindung bzw. Polymeres	CH ₂ -Deform. asym.	CH-Rock. -CH=CH- trans	CH-Wagg. -CH=CH- trans	CH ₂ -Rock.	Sonstige
3	1475(m) ^a 1450(s) ^a 1425(m) ^a 1400(m)	1300(m)	970(s) 965(s)	735(s)	
4	1470(s) 1425(m) ^a 1400(m)	1285(m)	970(s)	715(m)	O-CH ₃ 2840(s)
6	1470(s) 1420(m) ^a 1400(m)	1275(w)	960(s)	750(w)	CO-Valenz 1690(w)
7	1465(s) 1400(m)	1260(m)	965(s)	720(w)	O-CH ₃ 2830(w) CO-Valenz 1700(w)
8	1470(s) 1420(s) ^a 1400(m) ^a	1270(w)	950(s)	750(w)	- 1420(s) ^a 1400(m) ^a

s=starke, m=mittelstarke und w=schwache Intensität. a:s.3.2.1.1 letzter Absatz.

3.2.1.5 Infrarotspektren der oligomeren und polymeren 9-substituierten 2,7-Fluorenylvinylene

Die IR-Spektren der Polymeren 15-17, 24-26 und 31 und der Oligomeren 11-14, 20-23 und 30 weisen weitgehende Übereinstimmung auf.

So treten im Bereich von 3040-3100cm⁻¹ Banden der aromatischen CH-Valenzschwingung mit durchweg niedriger Intensität und im Bereich von 1610-1640cm⁻¹ Banden der aromatenkonjugierten Doppelbindungsvalenzschwingung (C=C-Valenz) mit generell starker Intensität auf.

Die Vineleinheit zeigt sich durch das Auftreten der für die trans-CH=CH-Einheit typischen Banden der CH-Valenzschwingung bei 2995-3025cm⁻¹ mit schwacher bis starker Intensität, der schwachen bis mittelstarken -

bei den Polymeren 15-17 nicht auftretenden - Banden für CH-Rocking im Bereich von $1270-1305\text{cm}^{-1}$ und der durchweg hohe Intensität aufzeigenden Banden für CH-Wagging im Bereich von $930-970\text{cm}^{-1}$ an. Die CH-Rocking-Bande der trans-CH=CH-Einheit der Verbindung 22 tritt mit bemerkenswert hoher Intensität bei 1285cm^{-1} auf. Die Aromatenbanden treten in generell hoher Intensität im Bereich von $1485-1610\text{cm}^{-1}$ auf. Das Substitutionsmuster der aromatischen Systeme, auf dessen Wiedergabe in Tab. 10 verzichtet wurde, wird durch Banden schwacher bis starker Intensität im Bereich von $735-895\text{cm}^{-1}$ aufgezeigt. Zusätzlich treten den jeweiligen spezifischen Substituenten entsprechende Banden in den dafür typischen Bereichen mit erwarteter Intensität auf. Die Polymeren zeigen bei 1690cm^{-1} teilweise kaum feststellbar-Banden äußerst geringer Intensität, die der CO-Valenzschwingung aldehydischer Endgruppen entsprechen.

Der durch Jodbehandlung (s.3.1.1.1) erzielte Umlagerungseffekt lässt sich anhand der - im Vergleich zu benachbarten Banden - Intensitätszunahme der für die CH-Waggingsschwingung der trans-CH=CH-Einheit typischen Banden ablesen. Abb.1 gibt diesen Sachverhalt am Beispiel der Verbindung 30 wieder.

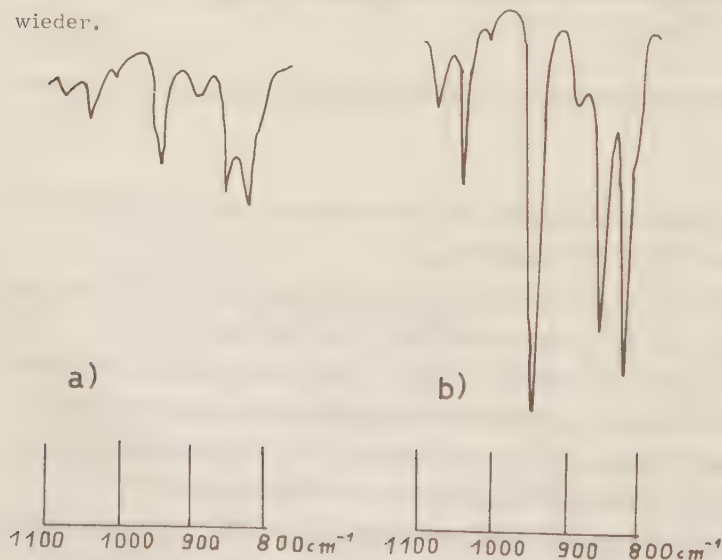


Abb. 1: Ausschnitte aus den IR-Spektren der Verb. 30
a) vor der Jodbehandlung, b) nach erfolgter Jodbehandlung.

Tab. 10 Wellenzahlen (in cm^{-1}) einiger charakteristischer IR-Banden der oligomeren und polymeren 9-substituierten 2, 7-Fluorenylvinylene

Verbindung bzw. Polymeres	CH-Valenz aro-	CH-Valenz -CH=CH- trans	CH-Valenz CH ₃ , CH ₂	C=C-Valenz aromaten- konjugiert	Aro- maten- banden	CH-Deform. CH ₃ , CH ₂ asym.	CH-Rock, CH-Wagg. -CH=CH- -CH=CH- trans trans	Sonstige
11 Pip F1-F1-F1	3055(w)	3015(s)	2880(m) 2770(w)	1625(s)	1605(s) 1500(s) 1485(s)	1465(s) 1425(m) ^a 1400(w)	1300(w)	=C-O-C- 1240(s) 1040(s)
12 Pip B-F1-B	3055(w)	3020(s)	2885(m) 2775(w)	1630(s)	1600(s) 1490(s)	1465(m) 1440(s) ^a 1420(m) ^a	1275(w)	=C-O-C- 1240(s) 1040(s)
13 Pip β-F1-β	3050(w)	3005(w)	2940(s) 2900(m) 2830(s) 2770(w)	1635(s)	1605(s) 1495(s)	1465(s) 1445(s) ^a 1420(s)	1285(m)	=C-O-C- 1240(s) 1215(s) 1040(s)
14 Pip ζ-F1-ζ	3060(w)	3015(m)	2880(m) 2770(w)	1640(s) 1620(s)	1605(s) 1500(s) 1490(s)	1465(s) 1440(s) ^a 1420(s)	1290(w)	=C-O-C- 1240(s) 1040(s)
15 Pip ...-F1-B-...	3050(w)	3005(m)	2875(m) 2770(w)	1630(s)	1600(s) 1500(s) 1485(s)	1465(s) 1445(s) 1420(s) ^a	---	855(s) =C-O-C- 1240(s) 1040(s)
16 Pip ...-F1-β-...	3040(w)	2995(m)	2935(m) 2890(m) 2815(m) 2770(w)	1620(s)	1605(s) 1500(s) 1485(s)	1460(s) 1440(s) 1405(s)	---	=C-O-C- 1240(s) 1210(s) 1040(s)

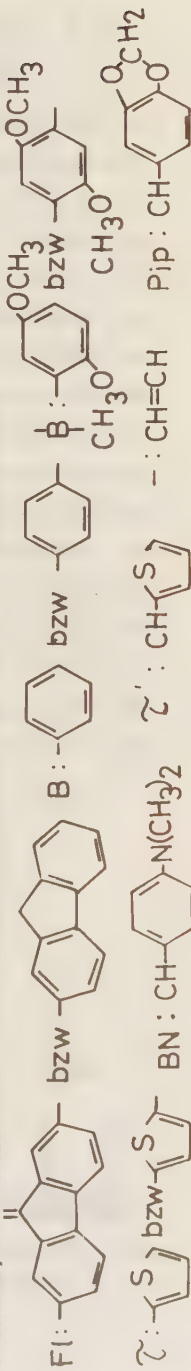
Tab. 10 Fortsetzung

Verbindung bzw. Polymeres	CH-Valenz -CH=CH- trans	CH-Valenz CH ₃ , CH ₂	C=C-Valenz aromaten- konjugiert	Aro- maten- banden	CH-Deform. CH ₃ , CH ₂ asym.	CH-Rock, CH-Wagg. -CH=CH- trans	Sonstige
17 Pip ...- γ -F1-...	3010(m)	2880(m) 2785(w)	1620(s)	1605(m) 1500(s) 1485(s)	1465(w) 1440(s) ^a 1420(m)	--- 960(s) 930(s)	$\begin{array}{l} \text{---}\text{C}=\text{O}-\text{C}- \\ 1240(\text{s}) \\ 1040(\text{s}) \\ -\gamma- \\ 810/05(\text{s}) \end{array}$
20 BN F1-F1-F1	3020(s)	2890(m) 2850(w) 2800(m)	1625(s)	1605(s) 1520(s) 1490(m)	1465(s) ^a 1425(s) ^a 1405(m)	1305(m) 955(s)	N-C 1355(s)
21 BN B-F1-B	3025(s)	2890(w) 2850(w) 2805(m)	1630(s)	1610(s) 1520(s) 1495(m)	1465(m) ^a 1450(s) ^a 1420(m) ^a	1305(w) 960(s)	N-C 1355(s)
22 BN β -F1- β	2995(m)	2940(s) 2900(m) 2830(s) 2800(w)	1630(s)	1605(s) 1520(s) 1495(s)	1460(s) ^a 1440(m) ^a 1425(s) ^a	1285(s) 970(s) 950(s)	N-C 1355(s) $\begin{array}{l} \text{---}\text{C}=\text{O}-\text{C}- \\ 1220(\text{s}) \\ 1050(\text{s}) \\ 1025(\text{s}) \end{array}$
23 BN γ -F1- γ	3025(m)	2890(m) 2850(w) 2810(m)	1625(s)	1605(s) 1520(s)	1465(m) 1445(m) ^a 1420(m) ^a	1270(w) 950(s)	N-C 1360(s) γ 855(m)
24 BN ...-F1-B... γ	3000(m)	2890(w) 2850(w) 2795(m)	1625(s)	1605(s) 1595(s) 1520(s)	1460(s) ^a 1440(s) 1415(s)	1300(w) 960(s) 945(s)	N-C 1355(s)

Tab. 10 Fortsetzung

Verbindung		CH-Valenz	CH-Valenz	CH-Valenz	C=C-Valenz	Aro-	CH-Deform.	CH-Rock.	CH-Wagg.	Sonstige
bzw.	aro-	-CH=CH-	CH ₃ , CH ₂	CH ₃ , CH ₂	aromaten	maten	CH ₃ , CH ₂	-CH=CH-	-CH=CH-	
Polymeres	matisch	trans			konjugiert	banden	asym. ²	trans	trans	
25	BN	3055(w)	3000(m)	2860(w)	1630(m)	1610(s)	1465(s)	1290(w)	970(w)	N-C
	↓	3040(w)		2830(m)		1520(s)	1410(s)		950(m)	1360(s)
...	-F1-B-...			2800(w)		1495(s)				=C-O-C-
										1210(s)
										1045(s)
26	BN	3060(w)	3005(m)	2900(w)	1630(m)	1605(s)	1465(m) ^a	1300(w)	945(s)	N-C
	↓			2850(w)		1595(s)	1425(m) ^a			1360(s)
...	-Z-F1-...			2800(w)		1520(s)	1420(m) ^a			-Z-
										815(s)
30	Z'	3100(w)	3020(m)		1615(s)	1590(s)		1290(w)	945(s)	-Z ^a
	↓	3065(m)				1515(w)				1460(s) ^a
										1415(s)
										855(s)
31	Z'	3100(w)	3005(m)		1610(s)	1595(s)		1280(w)	960/45(s)	-Z ^a
	↓	3070(w)				1505(s)				1460(s) ^a
...	-F1-B-...									1415(s)
										855(s)

s=starke, m=mittelstarke und w= schwache Intensität, a: s.3.2.1.1 letzter Absatz.



3.2.1.6 Infrarotspektren der oligomeren und polymeren 2-Fluorenyl-9-ylidene

Die Polymeren 38-40 und 46-48 und die Oligomeren 35-37 und 43-45 weisen wiederum weitgehende Übereinstimmung auf.

Analog zu den bei 3.2.1.5 beschriebenen Substanzen treten auch hier in den gleichen Bereichen, allerdings meist mit höheren Intensitäten, die das Grundmuster der Oligomeren und Polymeren bestätigenden Banden mit hoher Übereinstimmung zwischen Polymeren und Oligomeren auf.

Den jeweiligen spezifischen Substituenten entsprechende Banden treten zusätzlich in den dafür typischen Bereichen mit erwarteter Intensität auf.

Auf die Wiedergabe des Substitutionsmusters der aromatischen Systeme im Bereich von $730\text{-}895\text{cm}^{-1}$ wurde in Tab. 11 verzichtet.

Die Polymeren zeigen wiederum bei 1690cm^{-1} - teilweise kaum feststellbar - Banden äußerst geringer Intensität, die der CO-Valenzschwingung aldehydischer Endgruppen entsprechen.

Wie bei 3.2.1.5 beschrieben, ließ sich auch hier der Umlagerungseffekt anhand der Intensitätszunahme - im Vergleich zu benachbarten Banden - der CH-Wagging-Bande für die trans-CH=CH-Einheit aufweisen. Die Abb. 2 gibt diesen Sachverhalt am Beispiel der Verbindung 45 wieder.

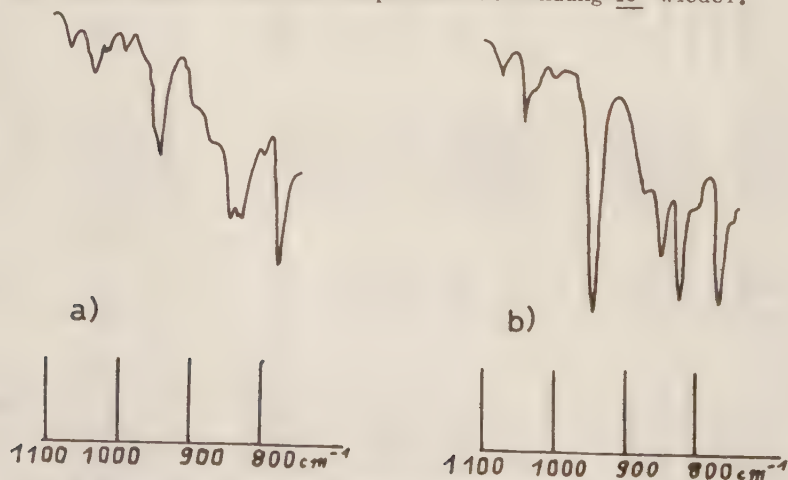


Abb. 2: Ausschnitte aus den IR-Spektren der Verb. 45
a) vor der Jodbehandlung, b) nach erfolgter Jodbehandlung.

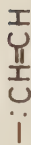
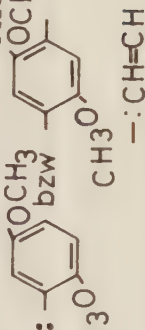
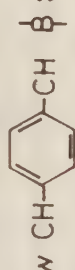
Tab. 11 Wellenzahlen (in cm^{-1}) einiger charakteristischer IR-Banden der oligomeren und polymeren 2-Fluorenyl-9-ylidene

Verbindung bzw. Polymeres	CH-Valenz aro-	CH-Valenz -CH=CH-	CH-Valenz CH ₃ , trans	C=C-Valenz aromaten - konjugiert	Aro- maten - banden	CH-Deform. CH ₃ asym.	CH-Rock. -CH=CH- trans	CH-Wagg. -CH=CH- trans	Sonstige
35 $\text{Fl}'\text{-B}$ B $\text{B-Fl}'$	3050(s)	3020(s)		1630(s)	1600(s) 1495(s)		1295(m)	960(s)	1455(s) 1425(s)
36 $\text{Fl}'\text{-B}$ B $\text{B-Fl}'$	3050(m)	3000(m)	2920(s) 2850(s) 2830(s)	1625(s)	1605(s) 1580(s) 1490(s)	1460(s) ^a 1455(s) ^a 1425(s) ^a	1295(m) 1280(m)	965(s)	= C-O-C - 1220(s) 1045(s) 1025(s)
37 $\text{Fl}'\text{-Z}$ B $\text{Z-Fl}'$	3060(m)	3020(s)		1625(s)	1605(s) 1505(m)		1295(w)	945(s)	-Z ^a 1455(s) ^a 1425(s) ^a
38 $\text{Fl}'\text{-B-..}$ B $\text{...-Fl}'$	3055(s)	3020(s)		1630(s)	1605(s) 1510(s)		1300(m)	960(s)	855(s) 1455(s) 1425(s)
39 $\text{Fl}'\text{-B-..}$ B $\text{...-Fl}'$	3055(s)	3005(s)	2930(s) 2850(w) 2830(m)	1630(s)	1605(s) 1500(s)	1460(s) ^a 1455(s) ^a 1425(s) ^a	1295(m)	965(s)	= C-O-C - 1210(s) 1040(s)
40 $\text{Fl}'\text{-..}$ B $\text{...-Z-Fl}'$	3060(s)	3020(s)		1630(s)	1610(s) 1505(m)		1295(m)	940(s)	-Z - 800(m) ^a 1455(s) ^a 1425(s) ^a
43 $\text{Fl}'\text{-B}$ Z $\text{B-Fl}'$	3060(s)	3025(s)		1635(m)	1615(s) 1600(s) 1495(s)		1290(w)	960(s)	-Z - 1455/50(s) ^a 1425(s) ^a

Tab. 11 Fortsetzung

Verbindung bzw. Polymeres	CH-Valenz aromat. matisch	CH-Valenz -CH=CH- trans	CH-Valenz CH ₃	C=C-Valenz aromaten- konjugiert	Aro- maten- banden	CH-Deform. CH ₃ asym.	CH-Rock, CH-Wagg. -CH=CH- -CH=CH- trans trans	Sonstige
44 $\text{Fl}'-\beta$ $\beta-\text{Fl}'$	3050(m)	2995(m)	2940(m) 2910(w) 2930(m)	1640(s)	1615(s) 1495(s)	1460(s) ^a 1425(s) ^a	1285(m) 965(s)	=C-O-C- 1220(s) ^a 1045(s) 1025(s)
45 $\text{Fl}'-\gamma$ $\gamma-\text{Fl}'$	3055(m)	3015(m)		1640(s)	1615(s) 1590(s)		1290(w) 940(s)	-C- 1455(s) ^a 1420(s) ^a
46 $\text{Fl}'-\text{B} \dots$ $\gamma-\text{Fl}'$ $\dots-\text{Fl}'$	3050(w)	3005(m)		1615(s)	1595(s) 1510(m)		1295(w) 955(s) 945(s)	-C- 1455(s) ^a 1425(s) ^a 800(w) -C- 805(w)
47 $\text{Fl}'-\beta \dots$ $\beta-\text{Fl}'$ $\dots-\text{Fl}'$	3055(m)	3010(m)	2935(m) 2900(w) 2830(m)	1620(s)	1600(s) 1500(s)	1465(s) ^a 1455(s) ^a 1430(s) ^a 1410(s)	1295(w) 965(s)	
48 $\text{Fl}'-\beta \dots$ $\beta-\text{Fl}'$ $\dots-\text{Fl}'$	3050(m)	3000(m)		1615(w)	1595(s) 1515(w) 1500(m)		1295(w) 935(s)	CO-Valenz 1690(w) -C- 1455(s) ^a 1425(s) ^a

s=starke, m=mittelstarke und w=schwache Intensität, a: s. 3.2.1.1 letzter Absatz.



3.2.2 Elektronenspektren

Die Elektronenspektren der Polymeren 6-8, 15-17, 25-26, 31, 38-40 und 46-48 konnten ihrer Unlöslichkeit in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln wie auch in konzentrierter Schwefelsäure wegen nur an KBr-Preßlingen erhalten werden. Das Polymere 24 erwies allerdings auch in KBr keine zur Aufnahme von Elektronenspektren ausreichende "Löslichkeit" bzw. keine in KBr ausreichende Verteilung.

Von den Oligomeren wurden neben Spektren an KBr-Preßlingen auch Spektren in DMF erhalten. Das schon in der vorangegangenen Diplomarbeit dargestellte und in Tab. 12 nur aus Vergleichszwecken aufgenommene Oligomere 3a ließ seiner Unlöslichkeit in DMF wegen nur Aufnahmen an KBr-Preßlingen zu.

Die Absorptionsmaxima der an KBr-Preßlingen aufgenommenen Elektronenspektren der Polymeren 6-8 liegen bei 427nm, 450nm bzw. 425nm, die der Polymeren 15-17 bei 385nm, 386nm bzw. 374nm, die der Polymeren 25 und 26 bei 410nm bzw. 405nm, die der Polymeren 38-40 bei 367nm, 377 und 386nm bzw. 372nm und die der Polymeren 46-48 bei 374 und 475nm, 480nm bzw. 390 und 485nm (s. Tab. 12). Die Polymeren 15-17 weisen jeweils bei 475nm und das Polymere 47 bei 525 und 610nm ausgeprägte Schultern auf.

Beim Vergleich der Werte der Hauptabsorptionsmaxima der polymeren 2,7-Fluorenylvinylene 6-8 mit denen der polymeren 9-substituierten 2,7-Fluorenylvinylene 15-17, 25-26 und 31 sowie mit denen der polymeren 2-Fluorenyl-9-ylidene 38-40, deren 9-Verknüpfung über ein Benzolsystem realisiert ist, ist statt der durch Kondensation des Fluorensystems in Position 9 mit aromatischen bzw. heteroaromatischen Carbaldehyden erhofften Rotverschiebung eine Blauverschiebung festzustellen.

Die schon in der Problemstellung geäußerte Vermutung, daß bei 9-Substitution sterische Hinderung auftreten könnte, die eine optimale Überlappung der π -Orbitale verhindert, wird durch diese Ergebnisse bestärkt. Dagegen zeigen die Polymeren 46-48, deren 9-Verknüpfung über das Thiophensystem realisiert wurde, eine z.T. erhebliche Rotverschiebung,

was auf geringere sterische Hinderung - und damit stärkere Überlappung der π -Orbitale - durch das Thiophensystem zurückzuführen sein könnte. Die jeweils höchsten $\lambda_{\max}$ -Werte [nm] weisen die neben dem jeweilig variierten Fluorensystem 2,5-Dimethoxyphenyleneinheiten enthaltenden Polymeren auf. Auch das Thiophensystem als Elektronenüberschuß-heteroaromat erweist sich generell dem Phenylenbaustein überlegen. Der Vergleich der Hauptabsorptionsmaxima der Polymeren mit denen der jeweils entsprechenden Oligomeren zeigt allgemein eine erhebliche Rotverschiebung der polymeren Systeme, wie besonders deutlich beim Vergleich der Polymeren 46-48 mit den Oligomeren 43-45 zu ersehen ist. Diese Rotverschiebung ist sicherlich, wie schon G.Drehfahl und G.Plötner⁵⁹ am Beispiel des Stilbensystems und H.Kuhn⁶⁰ am Beispiel von Cyaninen beobachteten, auf die Zunahme der Kettenlänge und damit der konjugierten π -Bindungen zurückzuführen. Überraschenderweise zeigt der Vergleich der Polymeren 15-17 mit den Oligomeren 11-14 zum Teil geringe Inferiorität der Hauptabsorptionsmaxima der Polymeren, deren Werte unter 400nm liegen. Allerdings weisen die Spektren dieser drei Polymeren jeweils bei 475nm eine ausgeprägte Schulter auf.

Die Hauptabsorptionsmaxima der in DMF aufgenommenen Elektronenspektren der Oligomeren zeigen mit denen der an KBr-Preßlingen erhaltenen Elektronenspektren relativ gute Übereinstimmung. Der Vergleich der entsprechenden Oligomeren gibt allgemein die bei den Polymeren gefundenen Tendenzen wieder.

Das Fluorensystem mit noch freier Methylengruppe in Position 9 ergibt, wie schon in der vorangegangenen Diplomarbeit beobachtet, aufgrund seines ausgedehnteren π -Elektronensystems, im Vergleich zum Benzolsystem eine beträchtliche Rotverschiebung. Das 2,5-Dimethoxybenzol - wie auch das Thiophensystem erweisen sich ebenfalls dem Benzolsystem überlegen.

Bei Substanz 20 fielen bei der Jodbehandlung (s.3.1.1.1) zwei Fraktionen an (s.3.1.3.3), deren in DMF aufgenommene Elektronenspektren innerhalb der Fehlergrenzen keine Unterschiede ergeben. Allerdings weisen die an KBr-Preßlingen aufgenommenen Spektren eine Differenz der $\lambda_{\max}$ -Werte von 9nm auf (s.Tab. 12). Die Vermutung liegt nahe, daß in DMF eine

Tab. 12 Hauptabsorptionsmaxima - aufgenommen in DMF bzw. als KBr- $\bar{2}$ -Preßlinge - und Werte der elektrischen Leitfähigkeit - gemessen bei $p=1500 \text{ kp/cm}^2$ (ca. $1,47 \cdot 10^{-10} \text{ N/cm}^2$) - der oligomeren und polymeren 2,7-Fluorenylvinylene 3a-7, 9-substituierten 2,7-Fluorenylvinylene 11-17, 20-26, 30-31 und 2-Fluorenyl-9-ylidene 35-40, 44-48

Verbindung bzw. Polymere	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ in DMF	$\log \epsilon$	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ in KBr	$\frac{\sigma_{298\text{K}}}{\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}}$	$\frac{\sigma_0}{\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}}$	$\frac{E_A}{\text{eV}}$
3a ^{23,33} F1-F1-F1	---	---	425	$1,0 \cdot 10^{-17}$	$6,5 \cdot 10^0$	2,10
3 B-F1-B	370 388	4,87 4,78	351	$1,0 \cdot 10^{-20}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	2,10
4 B-F1-B	388 401	4,91 4,85	370	$8,0 \cdot 10^{-16}$	$5,2 \cdot 10^0$	1,90
3b ^{23,33} Z-F1-Z	386 407	4,90 4,81	361	$7,0 \cdot 10^{-16}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	1,25
6 ...-F1-B-...	---	---	427	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	1,11
7 ...-F1-B-...	---	---	450	$4,0 \cdot 10^{-17}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$	1,17
8 ...-Z-F1-...	---	---	425	$3,2 \cdot 10^{-12}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	0,97

Tab. 12 Fortsetzung

Verbindung bzw. Polymere	$\lambda_{\max}/\text{nm}$ in DMF	$\log \epsilon$	$\lambda_{\max}/\text{nm}$ in KBr	$\frac{\sigma_{298\text{K}}}{\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}}$	$\frac{\sigma_0}{\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}}$	$\frac{E_A}{\text{eV}}$
11 Pip F1-F1-F1	306 389	4,56 4,97	410	$3,4 \cdot 10^{-15}$	$2,9 \cdot 10^{-11}$	0,47
12 Pip B-F1-B	296 370	4,50 4,88	370	$2,4 \cdot 10^{-15}$	$3,0 \cdot 10^{-1}$	1,67
13 Pip B-F1-B	292 372	4,40 4,67	381	$< 10^{-20}$		
14 Pip Z-F1-Z	302 384	4,41 4,88	375	$6,1 \cdot 10^{-17}$	$4,9 \cdot 10^{-7}$	1,18
15 Pip ...-F1-B-...	---	---	$\frac{385}{475} \text{ S}$	$7,2 \cdot 10^{-16}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	1,39
16 Pip ...-F1-B-...	---	---	$\frac{386}{475} \text{ S}$	$7,5 \cdot 10^{-15}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	1,10
17 Pip ...-Z-F1-...	---	---	$\frac{374}{475} \text{ S}$	$5,3 \cdot 10^{-13}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	0,90
20 BN F1-F1-F1	304 394	4,53 5,02	b) 386 c) 395	b) $4,0 \cdot 10^{-13}$ c) $1,5 \cdot 10^{-12}$	$9,1 \cdot 10^{-4}$ $2,4 \cdot 10^{-4}$	0,87 0,85

Tab. 12 Fortsetzung

Verbindung bzw. Polymeres	$\lambda_{\max}/\text{nm}$ in DMF	$\log \epsilon$	$\lambda_{\max}/\text{nm}$ in KBr	$\frac{\sigma_{298\text{K}}}{\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}}$	$\frac{\sigma_0}{\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}}$	$\frac{E_A}{\text{eV}}$
21 BN B-F1-B	299 373 425 S	4,47 4,86 4,41	378 447 S	$2,9 \cdot 10^{-12}$	$9,7 \cdot 10^{-7}$	0,65
22 BN B-F1-B	297 386	4,42 4,82	412	$< 10^{-20}$		
23 BN C-F1-C	387	4,88	385	$8,0 \cdot 10^{-16}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$	1,14
24 BN ...-F1-B-...	---	---	---	$4,1 \cdot 10^{-15}$ $4,0 \cdot 10^{-17}$ d)	$2,0 \cdot 10^{-4}$ $2,2 \cdot 10^{-8}$	1,30 1,04
25 BN ...-F1-B-...	---	---	410	$6,4 \cdot 10^{-13}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	1,20
26 BN ...-C-F1-...	---	---	405	$4,3 \cdot 10^{-12}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	0,94
30 C C-F1-C	319 383	4,42 4,88	371	$8,6 \cdot 10^{-14}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	0,77
31 C ...-F1-B-...	---	---	376 475 S	$5,5 \cdot 10^{-12}$	$6,9 \cdot 10^{-1}$	0,49

Tab. 12 Fortsetzung

Verbindung bzw. Polymeres	$\lambda_{\max}$ /nm in DMF	log ϵ	$\lambda_{\max}$ /nm in KBr	σ_{298K} $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	σ_{∞} $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	E_A eV
35 B-FI'-B-FI'-B	298 341	4,72 4,96	295 S 340 <u>409 S</u>	$<10^{-20}$		
36 B-FI'-B-FI'-B	295 356	4,67 4,87	350	$<10^{-20}$		
37 ζ -FI'-B-FI'- ζ	307 357	4,55 4,98	301 S 347 <u>430 S</u>	$3,6 \cdot 10^{-13}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	0,67
38 ...-FI'-B-FI'-B-...	---	---	367	$<10^{-20}$		
39 ...-FI'-B-FI'-B-...	---	---	<u>377</u> <u>386</u>	$4,4 \cdot 10^{-17}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	1,27
40 ...- ζ -FI'-B-FI'-...	---	---	<u>372</u>	$1,0 \cdot 10^{-17}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	1,56
43 B-FI'- ζ -FI'-B	336 456	4,91 4,44	<u>331</u> <u>470</u>	$3,3 \cdot 10^{-14}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$	1,08

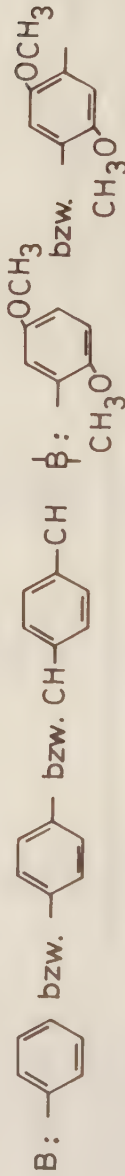
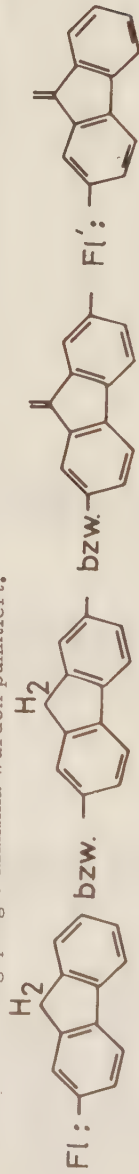
Tab. 12 Fortsetzung

Verbindung	$\lambda_{\max}/\text{nm}$ in DMF	$\log \epsilon$	$\lambda_{\max}/\text{nm}$ in KBr	$\sigma_{298\text{K}}/\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\sigma_{\text{O}}/\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	E_{A}/eV
bzw. Polymeres						
44 $\beta\text{-Fl}'\text{-}\zeta\text{-Fl}'\text{-}\beta$	304 357 451	4,70 4,81 4,47	349 <u>495</u> ...	$2,8 \cdot 10^{-14}$	$2,2 \cdot 10^{-7}$	0,93
d)	302 354 454	4,66 4,71 4,48				
45 $\zeta\text{-Fl}'\text{-}\zeta\text{-Fl}'\text{-}\zeta$	357 458	4,92 4,49	350 <u>475</u> ...	$1,3 \cdot 10^{-13}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	0,84
d)	350 455	4,72 4,48				
46 ...- $\zeta\text{-Fl}'\text{-}\beta\text{-Fl}'\text{-}$...	---	---	374 <u>475</u> ...	$7,5 \cdot 10^{-15}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	1,34
47 ...- $\zeta\text{-Fl}'\text{-}\beta\text{-Fl}'\text{-}$...	---	---	480 <u>525</u> 610 S	$1,0 \cdot 10^{-19}$	$3,3 \cdot 10^{-1}$	2,19

Tab. 12 Fortsetzung

Verbindung	$\lambda_{\max}/\text{nm}$ in DMF	$\log \epsilon$	$\lambda_{\max}/\text{nm}$ in KBr	$\frac{\sigma_{298\text{K}}}{\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}}$	$\frac{\sigma}{\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}}$	$\frac{E_A}{\text{eV}}$
bzw. Polymeres						
48	---	---	390 485	$2,1 \cdot 10^{-11}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	0,82
....- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Fl}'\text{C}_6\text{H}_4$...						

b): 1. Fraktion, c): 2. Fraktion, d): Produkt vor Jodbehandlung, S: Schulter. Die λ -Werte der aus der Vermessung von KBr-Preßlingen erhaltenen Spektren, die dem Hauptmaximum entsprechen, wurden unterstrichen und weitere ausgeprägte Maxima wurden punktiert.



Isomerisierung in Lösung eintritt.

Bei den Verbindungen 44 und 45 wurden neben den Spektren der Substanzen nach erfolgter Jodbehandlung (s. 3.1.1.1) auch die Spektren der unbehandelten Produkte in DMF aufgenommen. Die Hauptabsorptionsmaxima der jodbehandelten Verbindungen weisen deutliche bathochrome Verschiebung verbunden mit einer erheblichen Steigerung der $\log \epsilon$ - Werte auf (s. Tab. 12)^{22, 33)}. Wie Tab. 13 zu entnehmen ist, weisen die an KBr-Preßlingen aufgenommenen Elektronenspektren der Donator-Akzeptor-Komplexe 50 und 51 neben jeweils einer starken Bande bei 435 bzw. 405nm, auf TCNQ zurückzuführen, bei 600 bzw. 555nm ausgeprägte Schultern auf. Diese Schultern treten weder in den Spektren der aromatischen Ausgangsverbindungen noch im Spektrum des TCNQ auf und werden daher dem DA-Komplex zugeordnet⁶¹⁾. Die Banden der aromatischen Ausgangsverbindungen treten in den Spektren der DA-Komplexe nicht in Erscheinung.

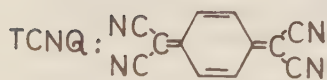
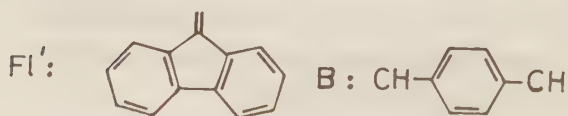
Tab. 13 Hauptabsorptionsmaxima - aufgenommen an KBr-Preßlingen - und Werte der elektrischen Leitfähigkeit - gemessen bei $p = 1500 \text{ kp/cm}^2$ (ca. $1,47 \cdot 10^4 \text{ N/cm}^2$) - der aromatischen Ausgangsverbindungen und der durch Umsetzung mit TCNQ daraus resultierenden DA-Komplexe

Verbindung bzw. DA-Komplex	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ in KBr	$\frac{\sigma_{298\text{K}}}{\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}}$	$\frac{\sigma_0}{\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}}$	$\frac{E_A}{\text{eV}}$
49 Br-F1'-B-F1'-Br	382	$< 10^{-20}$		
50 Br-F1'-B-F1'-Br • 2 TCNQ	435 600 (S)	$8,3 \cdot 10^{-10}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	0,74
F1'-B-F1'	366	$2,9 \cdot 10^{-18}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	1,49

Tab. 13 Fortsetzung

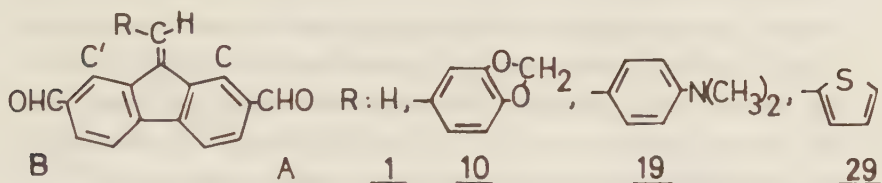
Verbindung	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$\frac{\sigma_{298\text{K}}}{\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}}$	$\frac{\sigma_0}{\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}}$	$\frac{E_A}{\text{eV}}$
bzw. DA-Komplex	in KRr			
51	405	$2,0 \cdot 10^{-10}$	$9,5 \cdot 10^{-5}$	0,67
Fl'-B-Fl'	555 (S)			
• 2 TCNQ				
TCNQ	407	$1,9 \cdot 10^{-10}$	$7,1 \cdot 10^{-3}$	0,90
	439			

(S) = Schulter



3.2.3 ¹H-NMR-Spektren

Die Dicarbaldehyde der allgemeinen Form wie auch die entsprechenden Dicarbonitrile 9, 18 und 28



weisen teilweise nur ausreichende Löslichkeit in CHCl_3 und noch geringere in DMSO auf. Die ¹H-NMR-Spektren von Lösungen der Substanzen in CDCl_3 wurden bei einer Betriebsfrequenz von 100MHz und einer Plot-Weite von 1000Hz aufgenommen. Die Signale der aldehydischen Protonen erscheinen teilweise erst - wie zu erwarten - im Sweep-Offset.

Da sich das Restsignal des CDCl_3 im Aromatenbereich störend bemerkbar macht, wurde versucht, durch Aufnahmen in DMSO-d₆ mittels Fourier-Transformations-Technik exakter auswertbare Spektren zu erhalten.

Diese Spektren wurden bei einer Betriebsfrequenz von 80MHz und einer Plot-Weite von 800Hz respektive 400Hz (s. Abb. 3) aufgenommen.

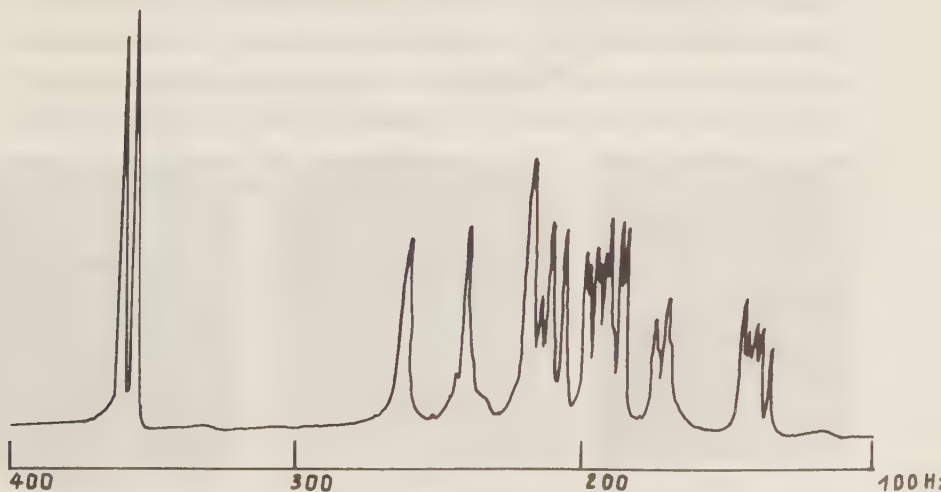


Abb. 3: ¹H-NMR-Spektrum der Substanz 29, Lösungsmittel: DMSO-d₆, Technik: Fourier-Transformation.

Die Aufnahmen wiesen allerdings, wie unschwer aus Abb. 3 zu ersehen, eine hohe Komplexität des Aromatenbereichs auf, dessen Interpretation nur mit Hilfe einer exakten Analyse auf der Basis der Quantenmechanik möglich erscheint.

Welch experimentellen und apparativen Aufwand die exakte kernresonanz-spektroskopische Analyse solcher Systeme fordert, mag - am Beispiel des Fluorens, Grundsystem der vorliegenden Arbeit - aus einem 1971 erschienenen Beitrag von J. Douris und A. Mathieu ⁶²⁾ ersehen werden. Nachdem 1956 die ersten NMR-Daten des Fluorens durch C. Reid ⁶³⁾ veröffentlicht worden waren, erschien 1968 die erste komplette Analyse dieses Systems, durchgeführt von K.D. Bartle und D.W. Jones ⁶⁴⁾. 1971 publizierten J. Douris und A. Mathieu ihre u.a. das Fluorensystem betreffenden Ergebnisse, die sie weiterführend unter Berücksichtigung von Konzentrationsabhängigkeiten durch Anwendung eines Iterationsverfahrens mit Hilfe des LAOCOON 3-Programms erhielten.

In den ¹H-NMR-Spektren der Dicarbaldehyde 10, 19 und 29 respektive der Dicarbonitrile 9, 18 und 28 wird durch Konjugation der aromatischen bzw. heteroaromatischen Systeme das Signal des Methinprotons in den aromatischen Bereich verschoben. Einen weiteren Beitrag zur Komplexität dieses Bereichs liefert die van der Waals'sche Abstoßung. Aufgrund der direkten räumlichen Nachbarschaft des aromatischen bzw. heteroaromatischen Substituenten zu C' (s. allgemeine Form der Dicarbaldehyde 10, 19 und 29) wird eine Wechselwirkung zwischen C' und dem entsprechenden

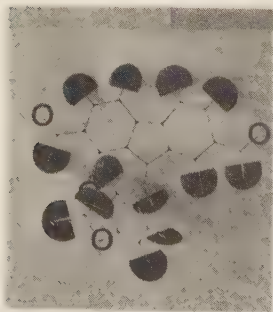


Abb. 4

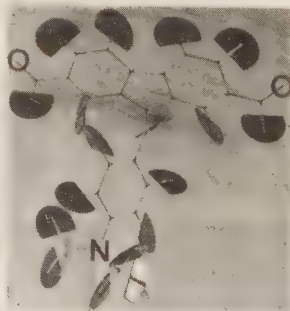


Abb. 5



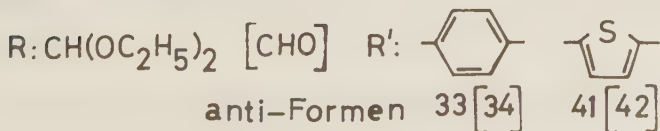
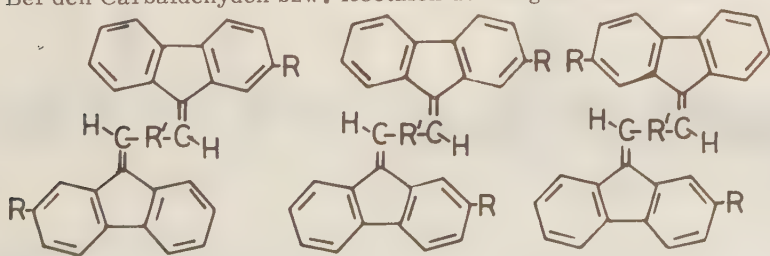
Abb. 6

Dreiding-Modelle der Dicarbaldehyde 10, 19 und 29.

Proton des Substituenten, wie aus den Abb. 4, 5 und 6 zu ersehen ist, auftreten, aus der eine Verschiebung zu niedrigerem Feld resultieren sollte.

Von hohem diagnostischem Wert erweisen sich allerdings die Signale der aldehydischen Protonen A und B (s. allgemeine Form der Dicarbaldehyde 10, 19 und 29). Wie aus den Abb. 4, 5 und 6 zu entnehmen ist (exaktere Deutung s. 3.3 Röntgenstrukturanalysen), bildet die Ebene des Fluorensystems aus sterischen Gründen mit der des aromatischen bzw. heteroaromatischen Substituenten in Position 9 des Fluorens einen Winkel.

Daraus resultiert neben einer sich aus der "Sterik" ergebenden elektronischen Wechselwirkung der beiden aromatischen bzw. heteroaromatischen Systeme über den Raum ein sich speziell auf Proton B auswirkender Anisotropieeffekt. Im Gegensatz zum 2,7-Fluorendicarbaldehyd ^{23,33}, einem symmetrischen System, tritt bei den Dicarbaldehyden 10, 19 und 29 eine Aufspaltung des aldehydischen Signals auf. Aufgrund der erwähnten Effekte muß das Proton B entsprechende Signal zu höherem Feld verschoben erscheinen (s. Tab. 14). Tab. 14 weist aus, daß die Aufspaltung des Signals der aldehydischen Protonen lösungsmittelabhängig ist, wobei DMSO-d₆ gegenüber CDCl₃ generell zu größerer Aufspaltung führt. Der Vergleich der, aus den in CDCl₃ bzw. DMSO-d₆ aufgenommenen Spektren entnommenen Zahlenwerte dieser Signale [Hz], legt eine indirekte Rückkoppelung auf die räumliche Ausdehnung der Substituenten R bzw. R' und damit auf die daraus resultierende sterische Hinderung nahe. Bei den Carbaldehyden bzw. Acetalen der allgemeinen Form



läßt sich der aromatische Bereich der jeweiligen ^1H -NMR-Spektren, der aufgrund der Konjugation der aromatischen bzw. heteroaromatischen Systeme auch die Signale der Methinprotonen enthält, ebenfalls nicht - zumindest unter vertretbarem Aufwand - interpretieren.

Der Anisotropieeffekt der die beiden Fluorensysteme verknüpfenden Aromaten bzw. Heteroaromaten sowie die durch die "Sterik" bedingte elektronische Wechselwirkung der Systeme über den Raum bewirken wiederum eine Aufspaltung der Signale der aldehydischen Protonen respektive der Protonen der acetalischen $\text{O}-\text{CH}-\text{O}$ -Gruppen.

Die Tatsache, daß sich die aldehydischen wie auch die acetalischen Protonen ($\text{O}-\text{CH}-\text{O}$) in den jeweiligen Spektren durch das Auftreten von - je nach Lösungsmittel - zwei bis drei Signalen (s. Tab. 14 und 15) unterschiedlicher Intensitäten bemerkbar machen, legt die Vermutung nahe, daß ein Gemisch von Stereoisomeren vorliegt, deren wahrscheinliche Strukturformeln vorstehend (s. allgemeine Formen der Acetale 33 und 41 sowie der Carbaldehyde 34 und 42) wiedergegeben sind. Auf die Wiedergabe von eventuell möglichen syn-Formen wurde verzichtet.

Die Abb. 7a - 9b geben den Einfluß des Lösungsmittels auf die chemische Verschiebung sowie die Anzahl der resultierenden Signale der aldehydischen bzw. acetalischen ($\text{O}-\text{CH}-\text{O}$) Protonen wieder.

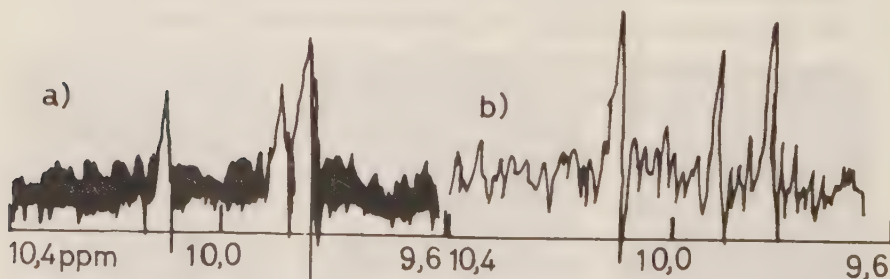


Abb. 7: Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren des Carbaldehyds 34,
a) Aufnahme in CDCl_3 , b) Aufnahme in $\text{DMSO}-d_6$

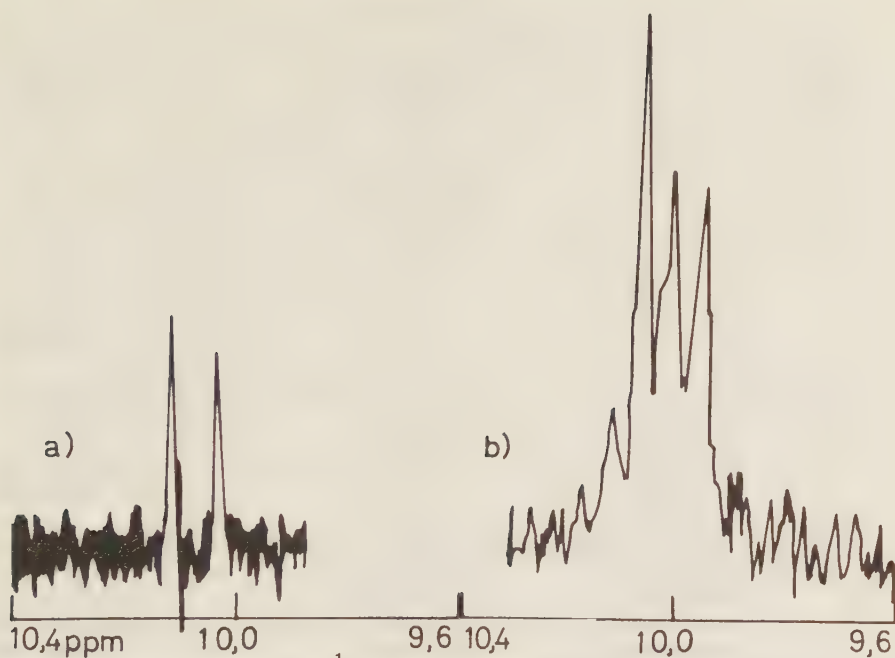


Abb. 8: Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren des Carbaldehyds 42,
a) Aufnahme in CDCl_3 , b) Aufnahme in $\text{DMSO}-d_6$

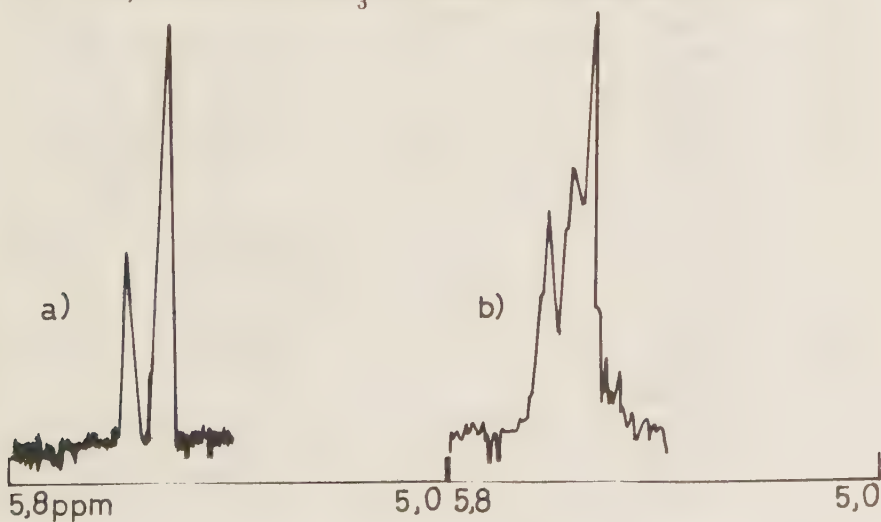


Abb. 9: Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren des Acetals 41,
a) Aufnahme in CDCl_3 , b) Aufnahme in $\text{DMF}-d_7$

Tab. 14 Signale der ^1H -NMR-Spektren der Dicarbaldehyde
1, 10, 19, 29, 34 und 42

Sub- stanz Nr.:	Aldehyd. Protonen ppm	$\Delta_{\text{A-B}}$ Hz	Aromaten-und Methinprotonen ppm	Sonstige ppm	Lösungs- mittel
1	10,11		7,99(s, 4H) 8,11(s, 2H)	4,06(s, 2H) -CH ₂ -	CDCl ₃
10	A: 10,16 B: 9,96	20	6,93-8,38 (m, 10H)	6,11(s, 2H) O-CH ₂ -O	CDCl ₃
	A: 10,09 B: 9,94	15	7,14-8,57 (m, 10H)	6,16(s, 2H) O-CH ₂ -O	DMSO-d6*
19	A: 10,13 B: 9,95	18	6,76-8,62 (m, 11H)	3,10(s, 6H) -N(CH ₃) ₂	CDCl ₃
	A: 10,09 B: 9,96	13	6,79-8,55 (m, 11H)	3,06(s, 6H) -N(CH ₃) ₂	DMSO-d6*
29	A: 10,15 B: 10,04	11	7,24-8,84 (m, 10H)	---	CDCl ₃
	A: 10,06 B: 10,00	6	7,24-8,83 (m, 10H)	---	DMSO-d6*
Sub- stanz Nr.:	Aldehyd. Protonen ppm	$\Delta_{1.-2.}$ Hz	$\Delta_{1.-3.}$ Hz	Aromaten-und Methinprotonen ppm	Lösungs- mittel
34	1. 10,11 2. 9,91 3. 9,86	20	25	7,40-8,38 (m, 20H)	CDCl ₃
	1. 10,09 2. 9,91 3. 9,82	18	27	7,44-8,55 (m, 20H)	DMSO-d6
42	1. 10,12 2. 9,91 3. 9,85	21	27	7,24-8,36 (m, 18H)	CDCl ₃
	1. 10,06 2. 10,01 3. 9,96	5	10	7,32-8,88 (m, 18H)	DMSO-d6

* Fourier-Transformations-Technik

Tab. 15 Signale der ^1H -NMR-Spektren der Acetale 32, 33 und 41

Sub- stanz Nr.:	acet. Protonen O-CH-O ppm	$\Delta_{1,-2}$ $\Delta_{1,-3}$ Hz	Aromaten-und Methinprotonen ppm	CH_3 -, CH_2 - O- CH_2 - ppm	Lösungs- mittel
32	5,60	---	7,20-7,80 (m, 7H)	1,10-1,30 (t, 6H, CH_3) 3,50-3,70 (m, 4H, CH_2) 3,90 (s, 2H, CH_2) *	CDCl_3
33	1. 5,61 2. --- 3. 5,40	21	7,20-7,92 (m, 20H)	1,06-1,35 (m, 12H, CH_3) 3,34-3,80 (m, 8H, CH_2)	CDCl_3
	1. 5,61 2. 5,43 3. 5,41	18 20	7,39-8,10 (m, 20H)	1,03-1,34 (m, 12H, CH_3) 3,24-3,80 (m, 8H, CH_2)	DMSO-d_6
41	1. 5,60 2. --- 3. 5,54	6	7,28-7,90 (m, 18H)	1,10-1,36 (m, 12H, CH_3) 3,40-3,80 (m, 8H, CH_2)	CDCl_3
	1. 5,61 2. 5,56 3. 5,53	5 8	7,34-8,60 (m, 18H)	1,03-1,30 (m, 12H, CH_3) 3,40-3,68 (m, 8H, CH_2)	DMF-d_7

* freie CH_2 -Gruppe des Fluorensystems

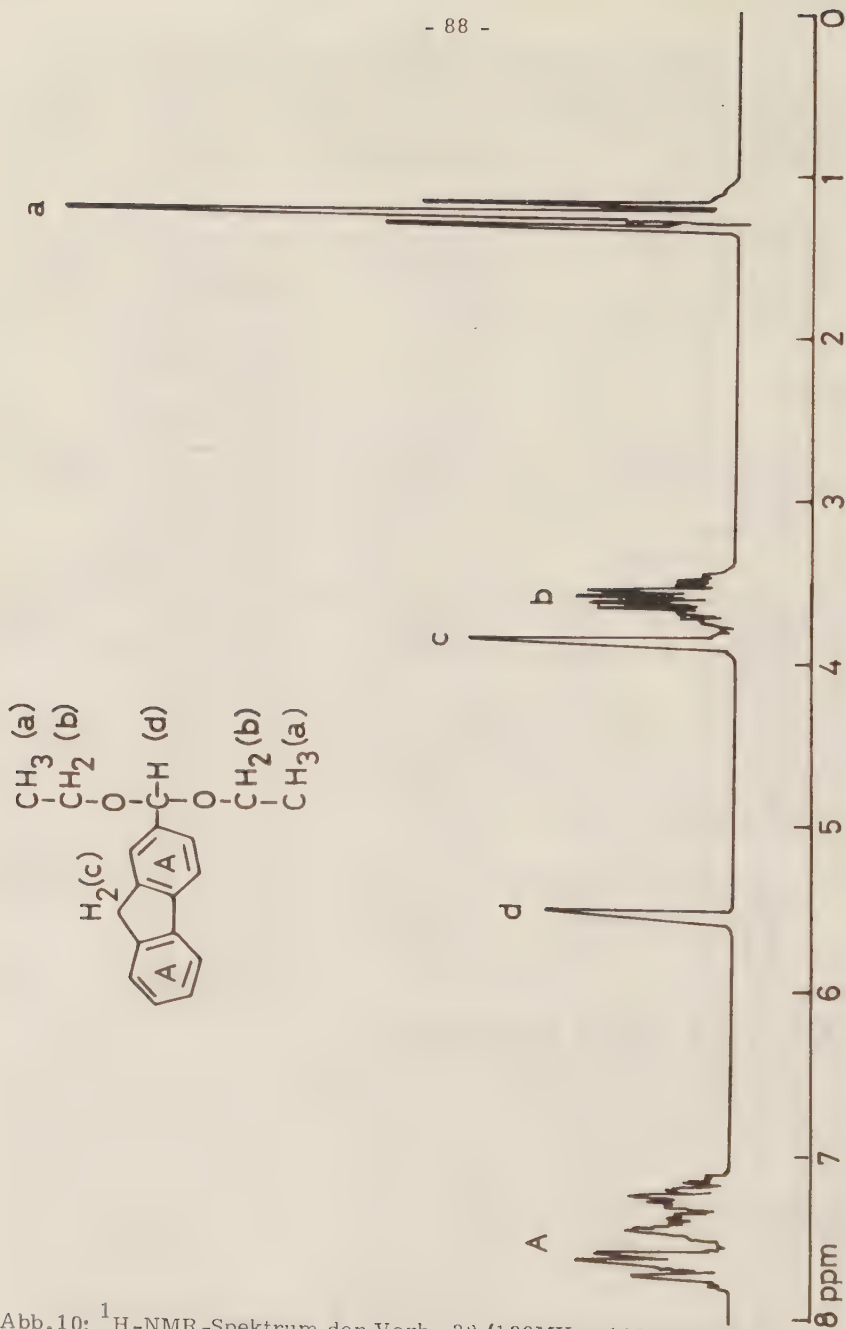
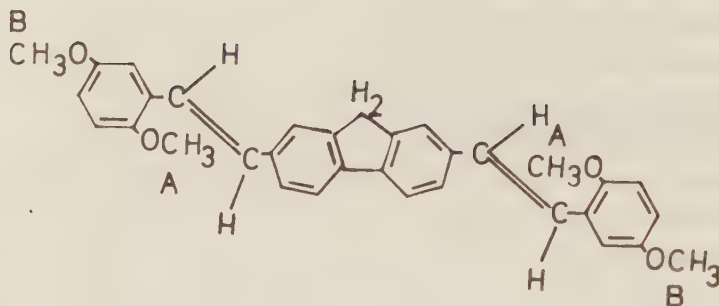


Abb. 10: ^1H -NMR-Spektrum der Verb. 32 (100 MHz, 1000 Hz, CDCl_3)

Abb. 10 gibt das in CDCl_3 aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum von Substanz 32 wieder. Aus der Abbildung geht hervor, daß die acetalischen Methylenprotonen als Multiplett auftreten, obwohl allgemein bei Vorliegen chemischer Äquivalenz und Abwesenheit optischer Aktivität ein durch Spin-Spin-Kopplung mit den benachbarten Methylprotonen verursachtes Quartett erwartet wird. Diese beobachtete Aufspaltung beweist, daß die acetalischen Methylenprotonen trotz Fehlen optischer Aktivität chemisch inäquivalent sind. Die Erklärung für diesen in der Literatur nach einem Vorschlag von K. Mislow⁶⁵⁾ mit Diastereotopie bezeichneten Effekt liefert H. Günther⁶⁶⁾, der die Unterschiede der Resonanzfrequenzen dieser Protonen anhand von Newman-Projektionen anschaulich erklärt. Das Spektrum von Substanz 32 weist im Bereich der acetalischen Methyl- und Methylenprotonen ein hohes Maß an Übereinstimmung mit dem entsprechenden Spektrum des Acetaldehyddiethylacetals auf. Bei den Acetalen 33 und 41 zeigt sich ebenfalls dieser Diastereotopieeffekt. Allerdings weisen die entsprechenden Signale eine höhere Komplexität auf. Das bei Verbindung 32 noch als Triplet auftretende Signal der acetalischen Methylprotonen erscheint bei 33 und 41 als relativ kompliziertes Multiplett. Diese zusätzliche Aufspaltung ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die schon erwähnten sterischen Gegebenheiten zurückzuführen.

Die aus den Carbaldehyden 1, 10, 19, 29, 34 und 42 via Wittigreaktion dargestellten Oligomeren weisen - mit Ausnahme der methoxysubstituierten - in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln wie auch in konzentrierter Schwefelsäure keine - selbst unter Anwendung der Fourier-Transformations-Technik - ausreichende Löslichkeit auf. Die Informationen aus ^1H -NMR-Spektren methoxysubstituierter Oligomere begrenzen sich, wie am Beispiel der Verbindung 4 im Folgenden aufgeführt, auf den Bereich der Methoxygruppen und die Festlegung des Bereichs der Aromaten- bzw. Vinyl-respektive Methinprotonen.



Das in DMSO-d₆ aufgenommene Spektrum der Verbindung 4 weist bei 3,77 und 3,82ppm zwei Signale auf, die den 12 H-Atomen der Methoxygruppen entsprechen. Das bei 3,82ppm auftretende Signal sollte den mit A bezeichneten Methylgruppen zugeordnet werden, da, wie aus obiger Darstellung zu ersehen ist, hier aufgrund der Nachbarschaft zur Vinylengruppe von der Waals'sche Abstossung resultieren sollte, die eine Verschiebung zu niedrigerem Feld verursacht. Bei 3,96ppm tritt ein Singlett, entsprechend zwei H-Atomen der freien Methylengruppe des Fluorensystems, auf. Der Aromatenbereich, der auch die Signale der Vinylprotonen enthält, macht sich durch das Auftreten eines Multipletts hoher Komplexität zwischen 6,74 und 7,94ppm bemerkbar.

3.2.4 Massenspektren

Die in der vorliegenden Arbeit dargestellten Verbindungen konnten ausnahmslos anhand ihrer im jeweiligen Massenspektrum auftretenden Molpeaks identifiziert werden. Die (M+1)-Peaks (¹³C) treten in der dem Isotopenverhältnis entsprechenden Intensität auf, während bei Schwefel enthaltenden Verbindungen der (M+2)-Peak (³⁴S) generell zu hohe Intensität aufweist. Diese Abweichungen des Intensitätsverhältnisses ³⁴S/³²S im Molekületzenbereich werden, wie am Beispiel des Systems Chinon/

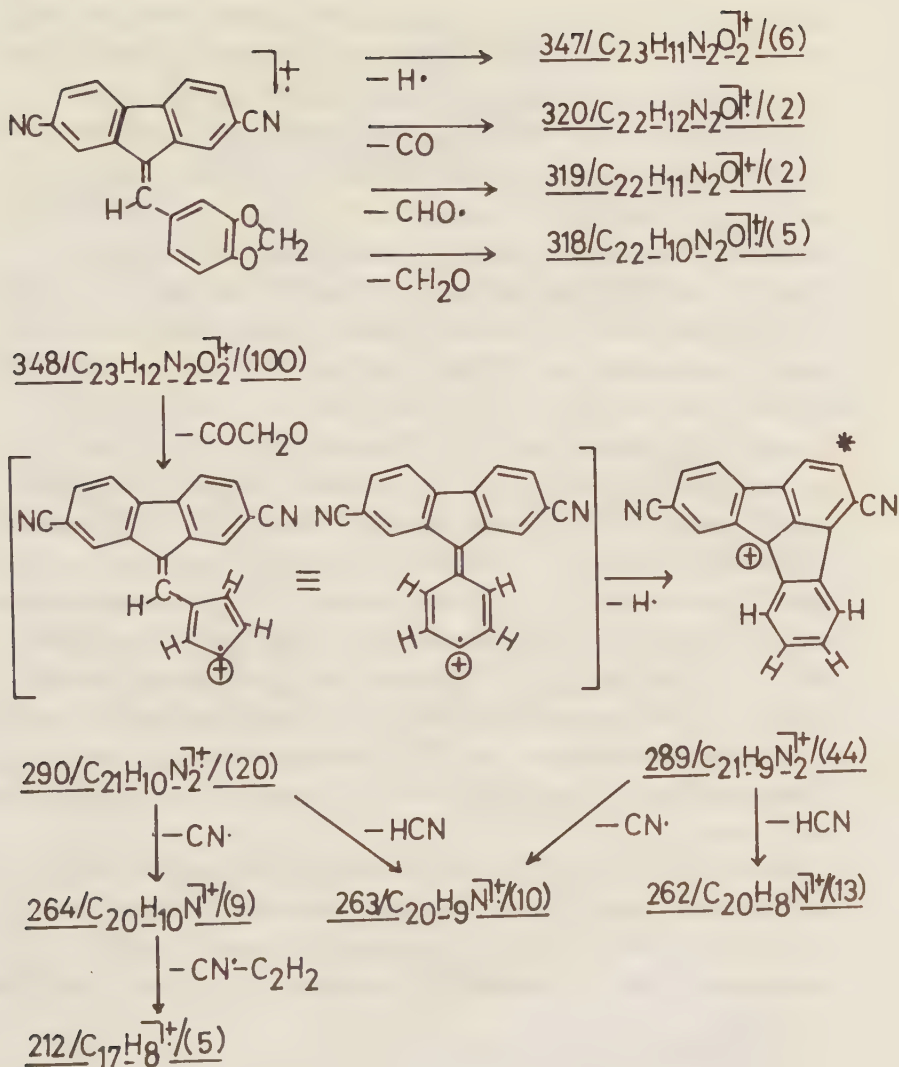


Abb. 11: Fragmentierungsschema der Verb. 9 (Intensität %)

* Benzofluor adenstruktur⁶⁷⁾

Hydrochinon bekannt, auf Hydrierungsschritte zurückgeführt, die unter den gegebenen Bedingungen der Elektronenstoßionisation (70-80eV) nicht auszuschließen sind. Die ausführliche Wiedergabe der Signale mit Intensitätsangabe $\left[\frac{\%}{\%} \right]^*$ sind dem experimentellen Teil zu entnehmen. In den Massenspektren der 9-substituierten Dicarbonitrile 9, 18 und 28 sowie der entsprechenden Dicarbalddehyde 10, 19 und 29 weist der jeweilige Molpeak die höchste Intensität auf. Das Auftreten der M^{2+} -Peaks bei 18 und 19 mit einer jeweiligen Intensität von 11% weist auf eine erstaunliche Stabilität dieser Systeme hin. Mittels peak-matching bei Hochauflösung - exemplarisch bei Substanz 9 durchgeführt - wurden nähere Informationen über den Abbau dieser Systeme gewonnen. Aus Abb. 11 geht hervor, daß die Abspaltung der Nitrilgruppen erst relativ spät einsetzt und die Fragmentierung zuerst am Substituenten in Position 9 des Fluorensystems beginnt. Der Dehydrierungsschritt des $(M-COCH_2O)$ -Fragmentions (290) zu m/e 289 kann nach C. Djerassi⁶⁷⁾ durch die Ausbildung einer Benzofluoraden-Struktur erklärt werden. Die hohe Bildungstendenz dieses Fragmentions (44%) gegenüber m/e 290 (20%) steht im Einklang mit der Annahme einer unter Abspaltung eines H-Radikals erfolgenden Ausbildung einer resonanzstabilisierten cyclischen Ionenstruktur. Die folgende CN/HCN-Abspaltung ist typisch für CN-substituierte aromatische Systeme und kann als substanzspezifisch und damit strukturbeweisend angesehen werden.

Während im Massenspektrum des Acetals 41 der Molpeak mit höchster Intensität auftritt, weist er bei 33 72proz. (Basispeak: Fragmention 264 $(C_{21}H_{12})^+$) und bei 32 8proz. (Basispeak : Fragmention 165 $(C_{13}H_9)^+$) Intensität auf. Abb. 12 gibt das wahrscheinliche Abbauschema des Acetals 32 wieder.

* Häufigkeit relativ zum Basispeak = 100%

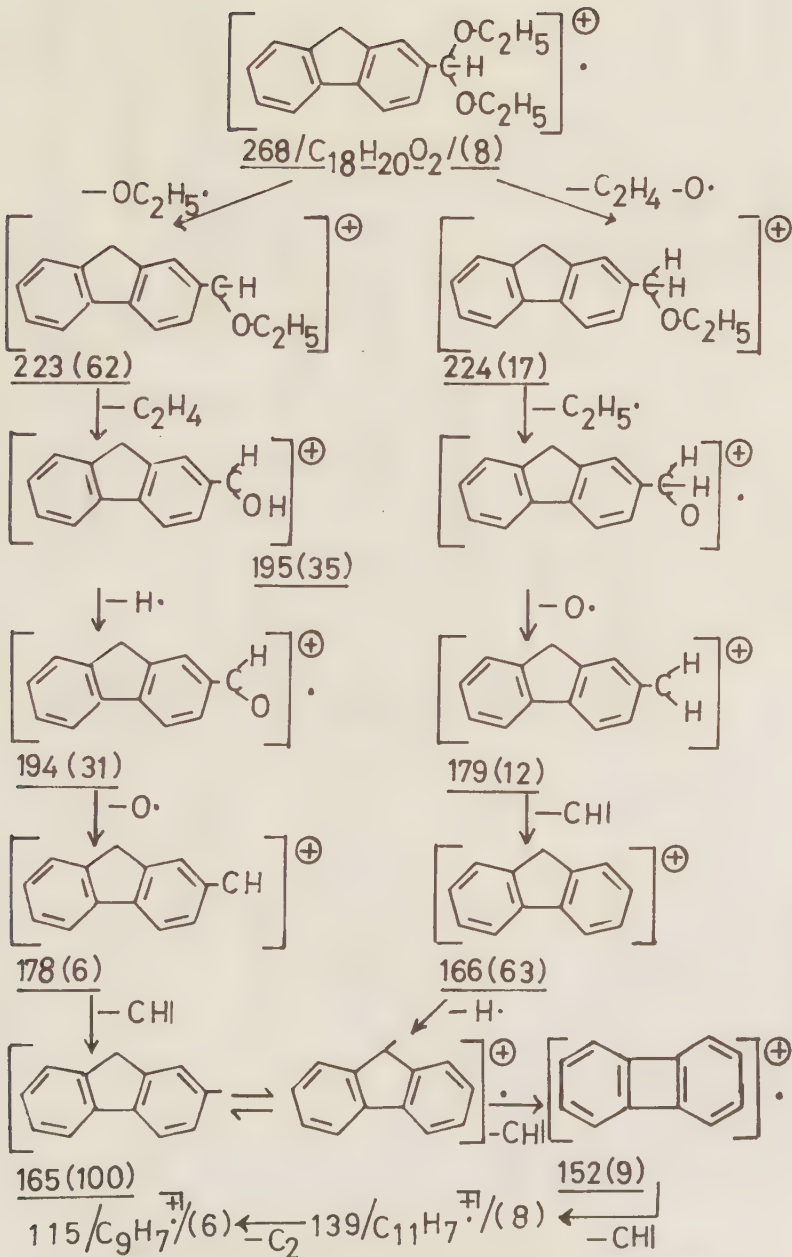
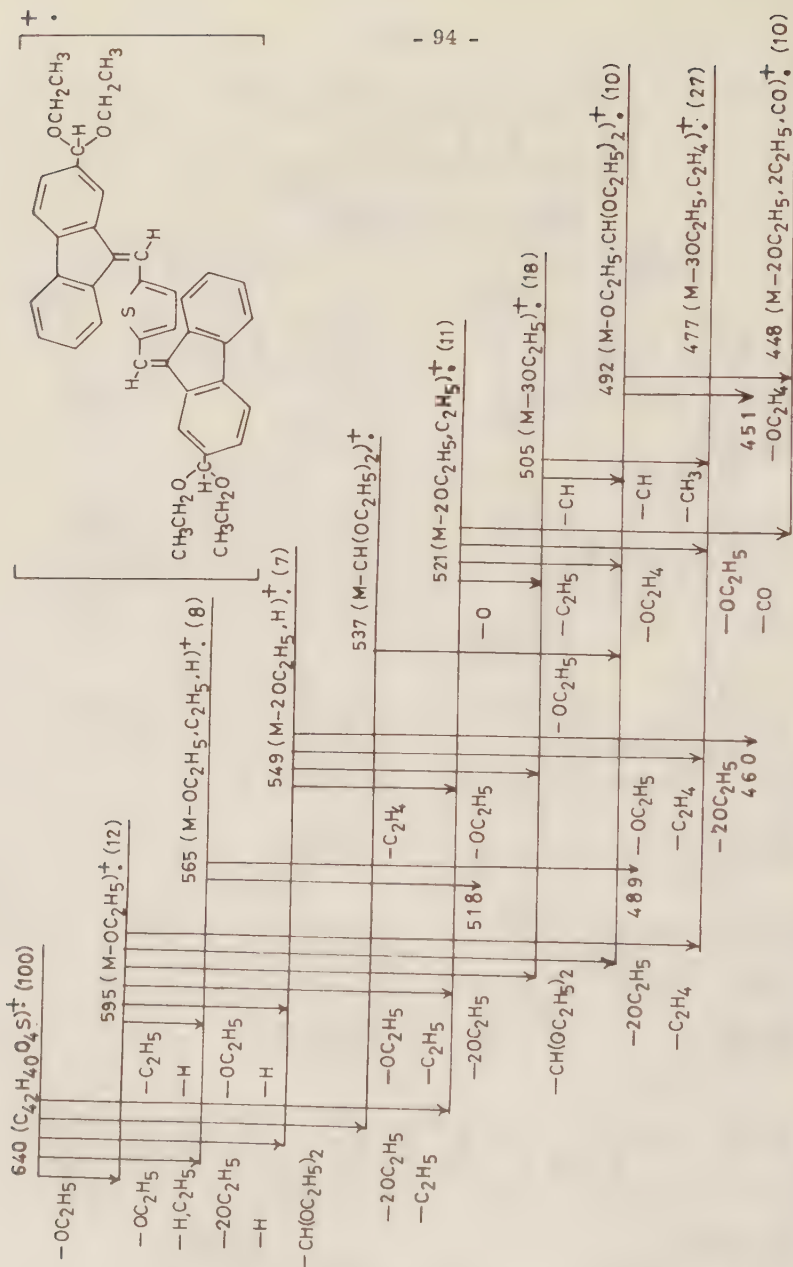


Abb.12 : Fragmentierungsschema der Verb. 32 (Intensität %)



Um nähere Informationen über den Fragmentierungsmechanismus dieser Acetale und damit auch Hinweise auf den Abbaumechanismus der entsprechenden Carbaldehyde zu erhalten, wurde vom Acetal 41 ein Meta-stabilen-Peak-Spektrum unter Verwendung der DADI-Methode (direct analysis of daughter ions) aufgenommen. Abb. 13 gibt den sukzessiven Abbau der Diethoxymethylengruppen, der Hauptfragmentierungsprodukte, wieder. Es ist zu ersehen, daß innerhalb der Fragmentierungskaskade die das System stabilisierenden Fluoreneinheiten intakt bleiben, um erst nach vollständiger Abgabe der Ethoxygruppen angegriffen zu werden. Die Fluoreneinheiten des Rumpfgerüsts werden in der bei Verbindung 32 (Abb. 11) angegebenen Weise abgebaut. Das Elektronenstoßionisationspektrum zeigt weiterhin die charakteristische Bildung doppelt positiv geladener Spezies mit z.T. hoher Intensität, die die erstaunlich hohe Stabilität des die beiden Fluoreneinheiten verknüpfenden Thiophensystems dokumentieren. Analog werden in den Massenspektren der Carbaldehyde 34 und 42 neben dem mit 48proz. (Basispeak : Fragmention $252 (\text{C}_{20}\text{H}_{12})^+$) bzw. 100proz. Intensität auftretenden Molpeak doppelt positiv geladene Molekülionenpeaks mit einer Intensität von 7 bzw. 5% gefunden. Die oligomeren 2,7-Fluorenylvinylene 3 und 4, die 9-substituierten 2,7-Fluorenylvinylene 11-14, 20-23 und 30 sowie die 2-Fluorenyl-9-ylidenvinylene 35-37 und 43-45 werden durch folgende gemeinsame Merkmale charakterisiert:

1. äußerst peakarme Massenspektren
2. Molpeaks - mit Ausnahme der Substanz 45 - mit höchster Intensität und
3. M^{2+} -Peaks mit z.T. beträchtlicher Intensität.

Bei Verbindung 45 zeigt sich der schon beim Fluoren ³³⁾ beobachtete Effekt der sukzessiven Abspaltung von H-Atomen. Der (M-H)-Peak repräsentiert hier den Basispeak, während die Intensität des Molpeaks 89% dieses Basispeaks beträgt. Der M^{2+} -Peak tritt mit der erstaunlich hohen Intensität von 47% auf. Die Massenspektren der - Alkoxy-substituenten wie auch Dimethylaminogruppen tragenden - Oligomeren lassen allge-

mein noch den Abbau dieser Gruppen erkennen (s. Exp. Teil). Auf eine exakte Interpretation speziell des Massenbereichs unterhalb m/e 200 wurde wegen der komplizierten Natur der Fragmentierung von Stilben-analogen⁶⁸⁾ weitgehend verzichtet. Die oben erwähnten drei Merkmale der Massenspektren der Oligomeren deuten eine relativ hohe thermische Stabilität dieser Verbindungen an, was exemplarisch bei Verbindung 20 durch DTA-Aufnahmen (s. 4.4 Differentialthermoanalyse der Verbindung 20) bestätigt wird.

3.3 Röntgenstrukturanalyse

3.3.1 Einkristallaufnahmen

Wie schon an Dreiding-Modellen des 9-(3,4-Methylenedioxybenzyliden)-2,7-fluorendicarbaldehyds, des 9-(4-N,N-Dimethylaminobenzyliden)-2,7-fluorendicarbaldehyds und des 9-(2-Thienylmethyl)-2,7-fluorendicarbaldehyds (s. 3.2.3 ¹H-NMR-Spektroskopie Abb. 4, 5 und 6) zu erkennen, bildet die Ebene des aromatischen bzw. heteroaromatischen Substituenten in Position 9 des Fluorensystems aus sterischen Gründen mit der Ebene des Fluorens einen Winkel, der eine optimale Überlappung der π -Orbitale der beiden Systeme verhindert.

Um exaktere Aussagen über die sterischen Gegebenheiten dieser Systeme zu erhalten, wurden Einkristallaufnahmen an analogen, durch gute Kristallinität dazu prädestinierten Substanzen erwogen.

Das 2,7-Dibrom-9-(4-N,N-dimethylaminobenzyliden)fluoren³³⁾ und das 9-(2-Thienylmethyl)-2,7-fluorendicarbonitril werden zur Zeit noch intensiv im Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin bearbeitet. Innerhalb der vorliegenden Arbeit wird hier ein erstes Zwischenergebnis am Beispiel des 2,7-Dibrom-9-(4-N,N-dimethylaminobenzyliden)fluorens wiedergegeben. Abb. 14 und 15 geben ein durch Röntgenstrukturanalyse erhaltenes optisches Bild der sterischen Gegebenheiten dieses Systems wieder. Die Gitterkonstanten, das Volumen der Elementarzelle und mögliche Raumgruppen wurden durch Drehkristall- und Weissenberg-Filmaufnahmen ermittelt. Präzisionsmessungen der Gitterkonstanten sowie der Reflexionsinten-

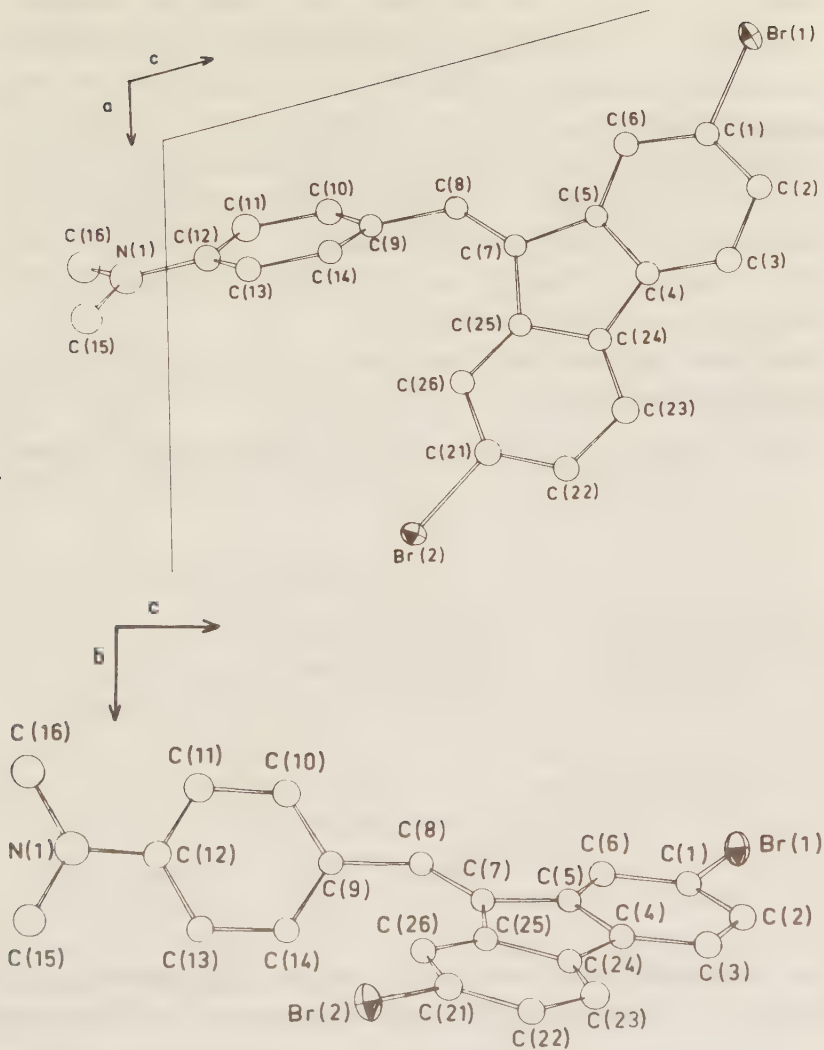


Abb. 14 und 15 : Projektion des 2,7-Dibrom-9-(4-N,N-dimethylamino-benzyliden)fluorens auf die a-c bzw. b-c Ebene

sitäten wurden mittels nickelgefilterter Cu-K α -Strahlung auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer durchgeführt. Das Phasenproblem wurde durch Anwendung der dreidimensionalen Pattersonfunktion (Schweratommethode) gelöst. Eine Verfeinerung wurde mittels der "Kleinste Quadrate-Methode" (Programmsystem X-RAY 72) erreicht. Der auf F (Strukturamplitude) bezogene R-Wert beträgt bisher bei Berücksichtigung der anisotropen Temperaturschwingungen des Broms und der isotropen Schwingungen des Kohlenstoffs und des Stickstoffs 8,7%. Durch das Fluorensystem wurde eine Ausgleichsebene gelegt.

Tab. 16 gibt die Abweichung einiger charakteristischer Atome von dieser Ausgleichsebene wieder.

Tab. 16 Maximale Abweichungen von der Ausgleichsebene $\begin{bmatrix} 0 \\ \text{\AA} \end{bmatrix}$ bzw. $\begin{bmatrix} 0 \end{bmatrix}$

Fluorensystem	Br ₁	Br ₂	C ₈	C ₉	C ₁₂	N
C ₁ - C ₆ $\pm$ 0,02	-0,16	0,02	-0,12	-0,02	0,08	0,08
C ₂₁ - C ₂₆ $\pm$ 0,004	-0,08	0,18				
C ₉ - C ₁₄ $\pm$ 0,02	-0,16	0,03				
$\times$ Fluoren, C ₁ - C ₆ 1,5						
$\times$ Fluoren, C ₂₁ - C ₂₆ 0,1						
$\times$ C ₁ - C ₆ , C ₂₁ - C ₂₆ 1,6						
$\times$ C ₉ - C ₁₄ , Fluoren 48,5						

Die hervorstechendste Aussage dieser Messungen ist die Bestätigung des Winkels (48,5°) zwischen den Ebenen des Fluoren- und des Benzolsystems.

Tab. 17 gibt die kristallographischen Daten der obigen Substanz wieder.

Mein herzlicher Dank für die Aufnahme und Auswertung der Einkristallaufnahmen wie für die Durchführung der noch folgenden Debye-Scherrer-Aufnahmen gilt Herrn Prof. Dr. W. Wendling und Herrn Dr. D. Zobel.

Tab. 17 Kristallographische Daten des 2,7-Dibrom-9-(4-N,N-dimethylaminobenzyliden)fluorens

Bruttoformel	$C_{22}H_{17}Br_2N$	Wellenlänge der verwendeten
Molekulargewicht	$M=455,19$	Cu-K α - Strahlung =
Gitterkonstanten	$a = 8,200 \text{ \AA}$ $b = 14,536''$ $c = 15,729''$ $\beta = 103,64^\circ$	1,5418 $\text{\AA}$ Absorptionskoeffizient $\mu = 59,0 \text{ cm}^{-1}$
Zellvolumen	$v = 1821,95 \text{ \AA}^3$	Anzahl der Reflexe 3145
röntgenograph. Dichte	$D_{\text{ber.}} = 1,666 \text{ g/cm}^3$	beobachtet 2623
Raumgruppe	$P 21/C$	unbeobachtet 522
Anzahl der Formel- einheiten/Zelle	$n = 4$	

3.3.2 Debye-Scherrer-Aufnahmen

Wie bei 3.1.3.3 schon erwähnt, konnten bei Verbindung 20 nach erfolgter Jodbehandlung zwei Fraktionen voneinander getrennt werden. Diese beiden Fraktionen weisen innerhalb einer Fehlergrenze von $\pm 0,3\%$ (Fehlergrenze des Analysengeräts) identische Werte der quantitativen Elementaranalyse auf (s. Exp. Teil). Die physikalischen Eigenschaften dieser beiden Fraktionen wie Schmelzpunkt, thermogravimetrischer Abbau, Elektronenanregbarkeit (Farbe, Elektronenspektren an KBr-Preßlingen) und spezifische elektrische Dunkelleitfähigkeiten unterscheiden sich z.T. erheblich. Speziell die relativ hohen Schmelzpunkte nach vollzogener Jodbehandlung (285 bzw. 253°C) lassen das Fehlen von cis-Vinyleneinheiten erwarten. Bei 3.1.3.3 wurden Strukturformeln zweier möglicher, nur trans-Vinyleneinheiten enthaltender Isomerer wiedergegeben, die dort mit anti (all-trans)- und syn-Form bezeichnet wurden. Da zumindest im makroskopischen Bereich keine Kristallinität erkennbar ist, die Aufnahmen an Einkristallen zuließe, wurden, um orientierende Hinweise zu erhalten, Debye-Scherrer-Filmaufnahmen beider Fraktionen angefertigt.

Die Abb. 16a und 16b geben das Ergebnis dieser Aufnahmen wieder.



Abb. 16a : Debye-Scherrer-Diagramm der 1. Fraktion der Verb.20



Abb. 16b : Debye-Scherrer-Diagramm der 2. Fraktion der Verb.20

Das Auftreten relativ deutlicher Beugungsdiagramme zeigt, daß beide Fraktionen eine gewisse Kristallinität aufweisen, also nicht, wie das makroskopische Aussehen vermuten ließ, amorph vorliegen. Anhand der Breite sowie der starken Intensitätsabnahme der Interferenzlinien mit Zunahme des Streuwinkels ist zu erkennen, daß allerdings nur geringe Kristallitgrößen vorliegen, und die periodische Gitterordnung stark gestört ist. Die Aufnahme der 1. Fraktion (Schmp. 285°C) zeigt im Vergleich mit der 2. Fraktion (Schmp. 253°C) deutlich ein durch höhere Festkörperordnung bzw. höhere Kristallinität verursachtes besseres "Durchzeichnen". Da davon ausgegangen werden kann, daß all-trans-Formen ²²⁾ eine höhere Festkörperordnung bzw. Kristallinität aufweisen, bestärken diese Ergebnisse die Annahme des Vorliegens der anti(all-trans)-Form bei Fraktion 1 sowie der syn-Form bei Fraktion 2.

3.4 Elektrische Leitfähigkeitsuntersuchungen

3.4.1 Elektrische Dunkelleitfähigkeit

Wie schon in der Einleitung erwähnt, bieten sich zur Erklärung des Mechanismus der elektrischen Leitfähigkeit organisch-chemischer Systeme verschiedene Modelle an. Das am Beispiel anorganischer Halbleiter bewährte Bändermodell eignet sich z. T. recht gut zur Erklärung elektrischer Leitfähigkeitsmechanismen speziell vollständig konjugierter organisch-chemischer Systeme. Die Leitungsfunktion wird, wie auch bei anderen Modellvorstellungen elektronischer Leitungsmechanismen, ausschließlich von π -Elektronen ausgeübt. Das ein einheitliches konjugiertes π -Elektronensystem enthaltende Valenzband wird durch eine verbotene Zone vom Leitungsband getrennt⁶⁹⁾. Durch Zuführung thermischer Energie - entsprechend der Aktivierungsenergie E_A - können π -Elektronen aus dem Valenz- in das Leitungsband angehoben werden. Das Modell des Tunneleffekts^{70, 71)}, wobei die Überwindung des Potentialbergs durch "Tunnelung" umgangen wird, eignet sich speziell zur Erklärung des intermolekularen Ladungstransports.

Während sich das Bändermodell bei Halbleitern mit hoher Beweglichkeit der Ladungsträger bewährt, wird bei solchen mit niedriger Beweglichkeit sowie speziell für den Leitungsmechanismus an Korngrenzen ein Hüpfprozeß diskutiert^{72, 12)}.

Allen Theorien elektronischer Leitungsmechanismen organisch-chemischer Substanzen ist die Annahme der Steigerung der Leitfähigkeit mit Temperaturerhöhung gemein. Die Temperaturabhängigkeit wird durch folgende Gleichung wiedergegeben:

$$\sigma_T = \sigma_o \exp (-E_A/nkT)$$

σ_T : gemessene Leitfähigkeit bei der jeweiligen Temperatur T [K]

σ_o : spezifische Leitfähigkeit bei T $\longrightarrow \infty$

E_A : thermische Aktivierungsenergie

k : Boltzmann-Konstante

T : Temperatur [K]

Der Faktor n ist bei Annahme eines Hüpfprozesses gleich 1 und bei Voraussetzung des Bändermodells gleich 2 zu setzen. Bei den in dieser Arbeit dargestellten Oligomeren und Polymeren wurde aufgrund des systemeigenen vollständig konjugierten π -Systems dem Bändermodell eine höhere Wahrscheinlichkeit eingeräumt und $n = 2$ gesetzt.

Die Gleichstromdunkelleitfähigkeiten wurden in einer von J. Danhäuser und G. Manecke⁷³⁾ beschriebenen Meßanordnung bei einem Druck von 1500kp/cm² (ca. $1,47 \cdot 10^4$ N/cm²) unter Luftatmosphäre bestimmt. Preßstempel und Unterlage, aus Edelstahl bestehend, wurden vor jeder Messung unter Verwendung von Diamantpaste plangeschliffen und dienten als Elektroden. Die Isolierung der Elektroden von der Apparatur erfolgte durch Glimmerplatten. Die sorgfältig getrockneten Substanzproben wurden in der Meßzelle unter oben angegebenem Druck zu Tabletten mit einem Durchmesser von 0,75 bzw. 1,5 cm und einer Schichtdicke von 0,2 - 0,8 mm gepreßt, auf 100 bzw. 140°C - entsprechend dem nicht zu überschreitenden Schmelzpunkt der jeweiligen Substanz - erhitzt und mehrere Stunden unter diesen Bedingungen belassen. Da die Proben allgemein hochohmig waren, wurden die Messungen überwiegend bei einer Temperatur von 170°C begonnen. Die Temperatur wurde sukzessive gesenkt. Jeweils nach 30 Minuten bei einer Temperaturerniedrigung von ca. 10°C wurden die Stromstärken mit Hilfe eines Ampèremeters (Meßbereich 10^{-5} - 10^{-13} A) bei einer konstanten Gleichspannung von 85V bestimmt. Die spezifische Dunkelleitfähigkeit ergibt sich aus der Beziehung :

$$\sigma_T = \frac{I}{U} \frac{d}{q} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

I : gemessene Stromstärke [A]; d : Schichtdicke der Tablette [cm]
U : Gleichspannung [V]; q : Querschnitt der Tablette [cm²]

Für maximal 10 σ_T -Werte wurde mit Hilfe eines Programmrechners die lineare Ausgleichsfunktion gemäß :

$$\log \sigma_T = \log \sigma_o - \log e \frac{E_A}{2kT}$$

ermittelt und aus dem Ordinatenabschnitt σ_o bestimmt sowie aus der Steigung E_A berechnet. Durch Extrapolation auf Raumtemperatur (298K) wurde σ_{298K} ermittelt.

Da bei Verbindungen mit aromatischem Charakter oftmals eine Abhängigkeit zwischen thermischer Aktivierungsenergie E_A der elektrischen Leitfähigkeit und der langwelligsten Absorptionsbande der Elektronenspektren zu beobachten ist ¹²⁾, wurden die ermittelten Werte der elektrischen Dunkel-leitfähigkeiten mit denen der Elektronenspektren in Tab. 12 zusammengefaßt (s. 3.2.2 Elektronenspektren Tab. 12).

Die Reproduzierbarkeit der Messungen ist, wie aus Doppelbestimmungen hervorgeht, innerhalb $\pm 0,5$ Größenordnungen gewährleistet.

Der Vergleich der Ergebnisse der Polymeren mit denen der jeweils entsprechenden Oligomeren weist - mit z.T. gravierenden Ausnahmen, die auf unterschiedliche Festkörperordnung zurückzuführen sein könnten ²³⁾, - allgemein die Überlegenheit der Polymeren - ausgedehnteres konjugiertes π -Elektronensystem - aus. Speziell Alkoxysubstituenten neigen dazu, die Festkörperordnung negativ zu beeinflussen ^{23, 74)}. Der Ersatz des Phenylenbausteins durch den Elektronenüberschußheteroaromaten Thiophen wie z. T. auch durch die 2,5-Dimethoxyphenyleneinheit ergibt, wie schon früher festgestellt ^{19, 23, 74, 75)}, bemerkenswerte Leitfähigkeitssteigerungen.

Der Vergleich der σ_{298K} -Werte in $\Omega^{-1}cm^{-1}$ der 9-substituierten polymeren 2,7-Fluorenylvinylene 15 ($7,2 \cdot 10^{-16}$), 24 ($4,1 \cdot 10^{-15}$) und 31 ($5,5 \cdot 10^{-12}$) mit dem des Polymeren 6 ($1,1 \cdot 10^{-12}$), dessen Fluorensystem noch die freie Methylengruppe aufweist, zeigt auf, daß die 9-Substitution bei 15 (3,4-Methylenedioxybenzylidengruppe) und bei 24 (4-N,N-Dimethylaminobenzylidengruppe) trotz Erweiterung des konjugierten π -Elektronensystems einen negativen Einfluß bewirkt. Dieser negative Effekt mag neben geringerer Festkörperordnung, hervorgerufen durch die relativ voluminösen Substituenten, auch auf sterische Hinderung, die keine

optimale Überlappung der π -Orbitale zuläßt (s. 3.2.3 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren u. 3.3.1 Einkristallaufnahmen), zurückzuführen sein.

Die gegenüber 6 bei 31 festzustellende Erhöhung der Leitfähigkeit begleitet von einer starken Erniedrigung der Aktivierungsenergie E_A von 1,11 auf 0,49 eV mag neben der elektronenschiebenden Wirkung des Thiophensystems auch im Vergleich zu 15 und 24 aus geringerer sterischer Hinderung und damit besserer Überlappung der π -Orbitale des Substituenten in Position 9 des Fluorens - hier das Thiophensystem - mit denen des Fluorensystems resultieren.

Der Vergleich der σ_{298K} -Werte der oligomeren und polymeren 2-Fluorenyl-9-ylidene 35-40, in denen jeweils zwei Fluorensysteme über ein Benzolsystem verknüpft sind, mit den Oligomeren und Polymeren 43-48 zeigt deutlich die Überlegenheit des Thiophensystems, was wiederum auf die oben erwähnten Effekte zurückzuführen sein sollte.

Das Polymere 48, das neben dem Fluoren - nur Thiophenbausteine enthält, weist mit einem σ_{298K} -Wert von $2,1 \cdot 10^{-11} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ die höchste Leitfähigkeit aller in dieser Arbeit dargestellten Fluorenylvinylene auf.

In der Reihe der Oligomeren fällt neben dem positiven Einfluß des Thiophensystems und teilweise des 2,5-Dimethoxyphenylenbausteins die Leitfähigkeitssteigerung durch Ersatz des Phenylsystems durch den Fluorenbau- stein mit freier Methylengruppe besonders stark bei Verbindung 20 auf, dessen σ_{298K} -Wert mit $4,0 \cdot 10^{-13}$ (1. Fraktion) bzw. $1,5 \cdot 10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (2. Fraktion) im Bereich vergleichbarer Polymerer liegt (s. Tab. 12).

Um den Einfluß der Jodbehandlung abschätzen zu können, wurde exemplarisch beim Polymeren 24 neben der jodbehandelten Probe auch die un- behandelte vermessen. Die Jodbehandlung führt zu einer Leitfähigkeits- steigerung von zwei Größenordnungen (s. Tab. 12).

Der Vergleich der Leitfähigkeiten aromatischer Fluoren-9-ylidene (s. 3.2.2 Elektronenspektren Tab. 13) mit denen der durch Umsetzung mit Tetracyanochinodimethan (TCNQ) resultierenden Donator-Akzeptor-Kom- plexe 50 und 51 weist Leitfähigkeitssteigerungen von mindestens 8 Größen-

ordnungen verbunden mit einer beträchtlichen Verminderung der Aktivierungsenergie E_A auf, wobei die Substitution des Fluorensystems mit Br in Position 2 eine weitere Steigerung der Leitfähigkeit (ca. Faktor 4) bewirkt. Allerdings muß erwähnt werden, daß die Eigenleitfähigkeit des TCNQ im Größenbereich der DA-Komplexe 50 und 51 liegt, deren Aktivierungsenergien wiederum deutlich unterhalb der des TCNQ liegen.

3.4.2 Photoleitfähigkeit des Oligomeren 30

In einer von G. Kossmehl, P. Bocionek^{*}, H. Bischoff und B. Lange entwickelten, noch nicht publizierten, kombinierten Photo-Dunkelleitfähigkeitszelle wurden, um eventuell auftretende Photoleitfähigkeit der in dieser Arbeit dargestellten Fluorenylvinylene abschätzen zu können, exemplarisch an Substanz 30 einige Photoleitfähigkeitsmessungen orientierenden Charakters durchgeführt.

Die Verwendung von Rasterelektroden erlaubt die Vermessung pulverförmig vorliegender Substanzen. Durch einen Druck von $6,2 \text{ kp/cm}^2$ ($60,6 \text{ N/cm}^2$) wurde die Substanz zu einer Tablette verpreßt. Die Vermessung dieser Tablette erfolgte bei entspannter Presse, also nur unter dem durch das Eigengewicht der Meßapparatur verursachten Druck. Zur Anregung des Photostroms wurde eine 575-Watt-Lampe mit einer Intensität von 115 Watt/m^2 verwendet. Bei Belichtung mit weißem Licht, Temperatur 50°C , Vakuum ca. 10^{-2} Torr, wurde nach einer Belichtungs-dauer von 60sec ein konstanter Photostrom von $2,8 \cdot 10^{-9} \text{ A}$ - gegenüber einem vor Belichtungsbeginn bestimmten Dunkelstrom von $3,4 \cdot 10^{-12} \text{ A}$ - gemessen, was einem Faktor $I_{\text{Phot}}/I_D \simeq 820$ entspricht.

Weitere orientierende Messungen ergaben, wie erwartet, bei sinkenden Temperaturen eine Abnahme des Photostroms sowie eine deutliche Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahltten Lichts.

^{*} Mein herzlicher Dank für die Durchführung dieser Messungen gilt meinem Kollegen Herrn Dipl.-Chem. P. Bocionek

3.5 Differentialthermoanalysen

Die Differentialthermoanalysen der Polymeren 6-8, 15-17, 24-26, 31, 38-40 und 46-48 sowie des Oligomeren 30 wurden unter Luftatmosphäre mit einer Aufheizgeschwindigkeit von $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ mit einem Mettler Thermoanalyzer 2 durchgeführt.

3.5.1 Differentialthermoanalysen der polymeren 2,7-Fluorenylen-vinylene 6-8

Das Polymere 6 weist bis 220°C Gewichtskonstanz auf. Darauf folgt eine in zwei Stufen verlaufende Gewichtszunahme von 12 Gew. -%^{*)} mit deutlichen Maxima exothermer Reaktionen bei 250 und 280°C . Oberhalb von 350°C erfolgt ein kontinuierlich zunehmender, vollständiger exothermer Abbau, der bei 550°C beendet ist. 7 weist bis 200°C Gewichtskonstanz auf. Oberhalb 200°C tritt eine exotherme Gewichtszunahme von 5 Gew. -% mit einem deutlichen Maximum einer exothermen Reaktion bei 280°C auf. Oberhalb dieser Temperatur folgt ein kontinuierlich zunehmender, vollständiger exothermer Abbau, der bei 550°C beendet ist. 8 weist ebenfalls bis 200°C Gewichtskonstanz auf. Darauf folgt bis ca. 300°C eine exotherme Gewichtszunahme von 6 Gew. -%. Oberhalb 300°C tritt ein kontinuierlich zunehmender, vollständiger und exothermer Abbau auf, der bei 550°C beendet ist.

Weitere Proben der Polymeren 6-8 wurden unter gleichen Bedingungen der Differentialthermoanalyse unterworfen, wobei beim Erreichen der entsprechenden Maxima exothermer Reaktionen, verbunden mit den Maxima der Gewichtszunahmen, sofort abgebrochen wurde. Die IR-Spektren der so behandelten Polymeren weisen sehr starke Banden im Bereich von $1685\text{--}1700\text{cm}^{-1}$ auf. Gestützt auf die Ergebnisse von C. Graebe⁴⁴⁾, der aus einer KOH-Schmelze des Fluorens die 2-Biphenylcarbonsäure erhielt, wird geschlossen, daß die Methylengruppe des Fluorenbausteins unter den oben

^{*)} Gew. -% = 100 Gewichtsbruch

genannten Bedingungen der Differentialthermoanalyse unter Ringöffnung zur Carboxylgruppe oxidiert wird.

3.5.2 Differentialthermoanalysen der polymeren 9-substituierten 2,7-Fluorenylvinylene

Das Polymere 15 weist bis 300°C Gewichtskonstanz auf. Oberhalb 300°C folgt ein kontinuierlich zunehmender endothermer Abbau, der bei 515°C ein deutliches Maximum aufweist und anschließend in einen kontinuierlich zunehmenden und vollständigen Abbau übergeht, der bei 630°C beendet ist. 16 weist bis 250°C Gewichtskonstanz auf. Oberhalb 250°C beginnt ein endothermer Abbau mit einem schwachen Maximum bei 430°C und einem deutlichen Maximum einer endothermen Reaktion bei 480°C , dem ein vollständiger Abbau mit einem weiteren Maximum bei 540°C folgt, der bei 570°C beendet ist. 17 erweist sich ebenfalls bis 250°C als gewichtskonstant. Oberhalb 250°C setzt eine schwach endotherme Reaktion ein. Der kontinuierlich zunehmende endotherme Abbau setzt allerdings erst bei 320°C ein und geht nach Durchgang durch ein deutliches Maximum bei 550°C in einen vollständigen Abbau über, der bei 590°C beendet ist. Das Polymere 24 weist bis 220°C Gewichtskonstanz auf. Oberhalb von 220°C beginnt eine endotherme Reaktion, die von einer Gewichtszunahme von 3 Gew.-% begleitet wird, mit einem deutlichen Maximum bei 280°C . Bei 350°C beginnt ein kontinuierlich zunehmender Abbau, der nach Durchlaufen eines Maximums bei 495°C bei 570°C beendet ist. 25 weist bis 240°C keine Thermik auf. Oberhalb 240°C setzt eine endotherme Reaktion ein, der allerdings erst bei 340°C beginnender Gewichtsverlust folgt. Diese endotherme Reaktion weist bei 400°C und 450°C zwei Schultern und bei 520°C ein deutliches Maximum auf. Bei 690°C liegt vollständiger Abbau vor. 26 weist bis 235°C Gewichtskonstanz auf. Oberhalb von 235°C setzt eine endotherme Reaktion, verbunden mit einer geringen Gewichtszunahme, ein. Ab 310°C wird diese endotherme Reaktion, die bei 390 und 445°C zwei schwache Maxima sowie bei 520°C ein deutliches Maximum aufweist, von einem kontinuierlichen Abbau be-

gleitet. Bei 650°C ist der Abbau vollständig. Das Polymere 31 weist bei 290°C eine beginnende, von einer minimalen Gewichtszunahme begleitete, endotherme Reaktion auf, die ab 360°C von einer kontinuierlich zunehmenden Gewichtsabnahme begleitet wird. Einem schwachen Maximum bei 400°C folgt bei 530°C ein deutliches Maximum. Ab 530°C tritt ein vollständiger Abbau, der bei 580°C beendet ist, auf.

3.5.3 Differentialthermoanalysen der polymeren 2-Fluorenyl-9-ylidene

Das Polymere 38 weist bis 280°C Gewichtskonstanz auf. Bei 280°C setzt eine, von einer Gewichtszunahme von 2,5 Gew.-% begleitete, schwach endotherme Reaktion ein (beginnende Erweichung). Bei 350°C setzt ein kontinuierlich zunehmender Gewichtsverlust ein. Bei 470°C geht die bisher schwach endotherm verlaufende Reaktion in eine stark endotherme über, die bei 560°C ihr Maximum erreicht. Der vollständige Abbau ist bei 630°C beendet. 39 weist bis 300°C Gewichtskonstanz auf. Bei 300°C erscheint, von beginnendem kontinuierlichem Abbau begleitet, ein schwaches Maximum einer endothermen Reaktion (Erweichung). Bei 460°C tritt eine stark endotherme Reaktion auf, die bei 540°C ein deutliches Maximum aufweist. Der vollständige Abbau ist bei 635°C beendet. 40 weist bis 330°C Gewichtskonstanz auf. Bei 330°C tritt mit beginnendem kontinuierlichem Abbau ein schwaches Maximum einer endothermen Reaktion auf. Bei 440°C tritt eine stark endotherme Reaktion auf, die bei 520°C ein deutliches Maximum aufweist, und bei 540°C beendet ist. Das Polymere 46 weist bis 270°C Gewichtskonstanz auf. Bei 270°C setzt eine schwach endotherme Reaktion, begleitet von einer Gewichtszunahme von 1,5 Gew.-%, ein. Bei 350°C beginnt ein kontinuierlich zunehmender Abbau. Bei 440°C setzt eine stark endotherme Reaktion ein, die bei 540°C ein deutliches Maximum erreicht. Bei 585°C ist vollständiger Abbau eingetreten. 47 erweist sich bis 235°C als gewichtskonstant. Bei 235°C setzt eine schwach endotherme Reaktion ein (Erweichungsbereich). Bei 265°C tritt ein minimaler Gewichtsverlust, gefolgt von einer schwachen Gewichtszunahme, auf. Bei 310°C beginnt ein kontinuierlich zunehmender Abbau. Bei 430°C beginnt eine stark endotherme Reaktion mit einem Maximum bei 640°C , die bei 685°C beendet ist. Es ver-

bleibt ein Rückstand von 18 Gew.-%. 48 erweist sich bis 330^o als gewichtskonstant. Nach einer bei 260^oC ohne Gewichtsverlust auf-tretenden schwach endothermen Reaktion setzt bei 330^oC ein kontinu-ierlich zunehmender Abbau ein. Bei 420^oC tritt eine stark endotherme Reaktion auf, die bei 535^oC ein deutliches Maximum aufweist, dem ein vollständiger endothermer Abbau folgt. Bei 565^oC ist der Abbau be-endet.

3.5.4 Differentialthermoanalyse der Verbindung 20

Das Oligomere 20 weist eine 1. Fraktion, deren auf dem Koflerheiz-tisch bestimmter Schmelzpunkt bei 285^oC liegt, und eine 2. Fraktion, die bei 235^oC schmilzt, auf.

Bei der Differentialthermoanalyse weist die 1. Fraktion bis 285^oC Ge-wichtskonstanz auf. Bei 285^oC tritt, gefolgt von einem kontinuierlich zunehmendem Abbau, ein deutliches Maximum einer endothermen Reaktion auf. Bei 515^oC beginnt eine stark endotherme Reaktion mit einem deutlichen Maximum bei 620^oC, gefolgt von einem vollständigen Abbau, der bei 670^oC beendet ist.

Die 2. Fraktion weist bis 253^oC Gewichtskonstanz auf. Bei dieser Tem-peratur tritt ein deutliches Maximum einer endothermen Reaktion, be-gleitet von einer geringen Gewichtszunahme, auf, dem analog zur 1. Fraktion ein kontinuierlich zunehmender Abbau folgt.

Während der thermische Abbau der polymeren 2,7-Fluorenylvinylene 6-8 mit freier Methylengruppe des Fluorensystems durchweg exotherm erfolgt, tritt bei den 9-substituierten polymeren 2,7-Fluorenylvinyl-en 15-17, 24-26 und 31 wie beim Oligomeren 20 sowie bei den polymeren 2-Fluorenyl-9-ylidenen 38-40 und 46-48 generell endothermer Abbau auf. Diese "Umkehr" der Thermik muß auf unterschiedliche Abbaumechanis-men zurückgeführt werden. Wie bei 3.5.1 angeführt, setzt der thermische Abbau der Polymeren 6-8 an der freien Methylengruppe des Fluorensys-tems unter oxydativer Ringöffnung ein. Bei den 9-substituierten Polymeren 15-17, 24-26 und 31 wie auch beim Oligomeren 20 und den Polymeren 38

-40 und 46-48 liegt der Schluß nahe, daß aufgrund - durch sterische Hinderung zwischen Fluorensystem und dessen Substituenten in Position 9 (s. 3.2.3 ^1H -NMR-Spektren, s.3.3 Röntgenstrukturanalyse) verursachte - Spannung der Abbau durch endotherme Crack-Prozesse eingeleitet wird, die exotherme Prozesse überlagern. Der Abbau dieser Crack-Produkte erfolgt dann erst in der Gasphase, womit diese Vorgänge der Registrierung entzogen sind.

4. Experimenteller Teil

Die Schmelz- bzw. Erweichungspunkte wurden, soweit in der betreffenden Vorschrift nicht anders erwähnt, auf einem Koflerheiztisch bestimmt und sind unkorrigiert. Für die spektroskopische Untersuchung im IR-Bereich wurde ein Perkin-Elmer-257-Spektrometer verwendet. Mit Ausnahme der Substanz 32 - Aufnahme in CHCl_3 - wurden die Aufnahmen an KBr-Preßlingen vorgenommen. Die Elektronenspektren wurden mit einem Beckmann DK-24-Spektrometer an KBr-Preßlingen und soweit Löslichkeit vorlag in DMF aufgenommen. Bei der Angabe der Absorptionsmaxima bedeutet (S)=Schulter. Die Massenspektren wurden mit einem Varian-Mat-Massenspektrometer CH-5-DF bei 70eV aufgenommen. Mit Hilfe des Spektrometersystems 100 wurden Massenlisten und Plotterspektren angefertigt. Um genauere Kenntnis des Abbaumechanismus zu erhalten, wurde für Substanz 9 durch peak-matching bei Hochauflösung eine exakte Massenbestimmung durchgeführt. Durch Aufnahme eines Metastabilen-Spektrums unter Verwendung der DADI-Methode (direct analysis of daughter ions) konnten bei Substanz 41 nähere Angaben über den Fragmentierungsweg erhalten werden. Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit einem 100MHZ-Gerät XL-100 der Fa. Varian aufgenommen. Von einigen Substanzen wurden, ihrer geringen Löslichkeit wegen, zusätzlich Spektren unter Anwendung der Fourier-Transformations-Technik angefertigt. Die thermoanalytischen Messungen erfolgten am Thermoanalyzer 2 der Fa. Mettler. Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Instituts für organische Chemie der Freien Universität Berlin durchgeführt.

2,7-Distyrylfluoren (3) :

Unter Durchleiten von trockenem Stickstoff und Rühren wurden 1,111g (5mmol) 2,7-Fluorendicarbaldehyd (1) und 4,335g (10mmol) Benzyl-triphenylphosphoniumbromid (2a) in 80ml absol. DMF und 30ml absol. Ethanol gelöst. Bis zur schwach basischen Reaktion wurde eine Lösung von ca. 0,44mol Lithiummethanolat in 1l Methanol zugetropft. Das Auftreten einer braunen Färbung an der Eintropfstelle zeigte die Bildung des Ylids an. Nachdem ca. 15min zugetroft worden war (ca. 20ml), begann die Bildung eines gelbbraunen Niederschlags. Unter dauerndem Durchleiten von Stickstoff wurde 5h bei Raumtemp., 1h unter Rückfluß und danach nochmals 1h bei Raumtemp. gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurden zur Vervollständigung der Fällung 40ml Wasser zugefügt und im Kühlschrank über Nacht stehen gelassen. Nach mehrmaligem Auswaschen mit Ethanol wurde das ockerfarbene Produkt über P_4O_{10} i.Vak. bei 60°C getrocknet. Die Rohausbeute beträgt 1,4g(76%). Das Rohprodukt zeigt einen Schmelzbereich von 100-115°C. Durch Erhitzen in sied. absol. p-Xylol während 24h mit einer katalytischen Menge Jod wurden cis-Vinyl- in trans-Vinyleneinheiten umgelagert. Beim Erkalten trat Ausfällung ein. Nach bei 240°C beginnender Sublimation schmilzt das umgelagerte Produkt bei 296-300°C.

Elektronenspektrum (KBr) : 351nm , (DMF) : 370(log ϵ = 4,87),
388nm(log ϵ = 4,78)

MS : m/e:370(100) ($C_{29}H_{22}$) (M^+); 371(32,9) ($M+1$)⁺; 279(8,1) ($M-H$; $-C_7H_6$)⁺; 278(9,9) ($M-2H$; $-C_7H_6$)⁺; 277(10,7) ($M-3H$; $-C_7H_6$)⁺; 267(3,3) ($M-C_8H_7$)⁺; 266(5,6) ($M-H$; $-C_8H_7$)⁺; 265(12,5) ($M-2H$; $-C_8H_7$)⁺; 185(21,6) (M^{2+})

$C_{29}H_{22}$ (370,51) Ber. C 94,01 H 5,90

Gef. C 94,47 H 5,86

2,7-Bis(2,5-dimethoxystyryl)fluoren (4) :

4,934g (10mmol) 2,5-Dimethoxybenzyltriphenylphosphoniumbromid (2b) und 1,111g (5mmol) 1 wurden analog der Verbindung 3 umgesetzt. Um eine Ausfällung zu erhalten, wurden nach Reaktionsende 100ml Wasser zugefügt und über Nacht im Kühlschrank stehen gelassen. Nach Trocknung i. Vak. über P_4O_{10} bei $60^{\circ}C$ betrug die Rohausbeute 1,9g (79%). Der Schmelzbereich des Rohprodukts lag zwischen 90 und $105^{\circ}C$. Umgelagert wurde wie bei Verbindung 3. Da beim Erkalten keine Fällung auftrat, wurde in der Siedehitze mit Ethanol angefällt. Der gelbe Niederschlag wurde nochmals der Umlagerung unterworfen. Beim Erkalten trat Fällung ein. Schmp $166-168^{\circ}C$.

Elektronenspektrum (KBr) : $370nm$, (DMF) : $388(\log \epsilon = 4,91)$,
 $401nm (\log \epsilon = 4,85)$

MS : m/e : $490(100) (C_{33}H_{30}O_4)^+(M^+)$; $491(35,9) (M+1)^+$; $475(9,4) (M-CH_3)^+$; $447(14,5) (M-COCH_3)^+$; $416(5,1) (M-COCH_3; -OCH_3)^+$; $340(16,2) (M-C_9H_{10}O_2)^+$; $245(35,0) (M^{2+})$; $237,5(15,8) (M-CH_3)^{2+}$; $229,5(12,8) (M-OCH_3)^{2+}$; $223,5(11,5) (M-COCH_3)^{2+}$; $214,0(26,1) (M-2OCH_3)^{2+}$

NMR (DMSO- d_6) : $\delta = 3,77$ und $3,82$ (2s; 12H, Methoxygruppen), $3,96$ (s; 2H, CH_2 -Gruppe des Fluorensystems), $6,74-7,94ppm$ (m; 16H, 12 aromatische H-Atome und 4 H-Atome der Vinylgruppen)

$C_{33}H_{30}O_4$ (490,70) Ber. C 80,96 H 6,16
 Gef. C 80,39 H 6,07

Poly(2,7-fluorenylvinyl-1,4-phenylvinyl) (6) :

3,498g (5mmol) 4-(Triphenylphosphoniomethyl)benzyltriphenylphosphoniumdichlorid(5a) und 1,111g (5mmol) 1 wurden unter Durchleiten von trockenem Stickstoff in 60ml absol. DMF suspendiert. Bis zur schwach basischen Reaktion wurde eine Lösung von ca. 0,44mol Lithiummethanolat in 11 Methanol zugetropft. Die Bildung des Ylids zeigte sich durch das Auftre-

ten einer dunkelbraunen Färbung an der Eintropfstelle an. Nachdem ca. 20min zugetropft worden war, trat vollständige Lösung ein, der die Ausfällung des Polymeren folgte. Unter ständigem Durchleiten von trockenem Stickstoff wurde 5h bei Raumtemp., 1h unter Rückfluß und nochmals 1h bei Raumtemp. gerührt. Die org. Phase wurde mit Wasser auf 60% verdünnt und über Nacht im Kühlschrank stehen gelassen. Der Niederschlag wurde abfiltriert und stark mit Ethanol ausgewaschen. Nach Trocknung i. Vak. über P_4O_{10} bei $120^{\circ}C$ wurde die gelbe Substanz in einer Rohausb. von 1,21g(83%) erhalten. Bis $330^{\circ}C$ tritt kein Schmp auf. Bei der erschöpfenden Extraktion mit DMF trat ein 16proz. Substanzverlust auf. Durch Erhitzen während 24h in sied. absol. p-Xylol mit einer katalytischen Menge Jod wurden cis-Vinyl- in trans-Vinyl-einheiten umgelagert. Danach wurde nochmals mit DMF extrahiert, wobei kein Substanzverlust auftrat.

Elektronenspektrum (KBr) : 427nm

$(C_{23}H_{16})_n$ (292,39) _n	Ber.	C 94,48	H 5,52
	Gef.	C 94,07	H 5,38

Poly[2,7-fluorenylvinyl-(2,5-dimethoxy-1,4-phenyl)vinyl] (7):

Analog der Darstellung des Polymeren 6 wurden 3,798g(5mmol) 2,5-Dimethoxy-4-(triphenylphosphoniomethyl)benzyltriphenylphosphoniumdichlorid (5b) mit 1,111g (5mmol) 1 umgesetzt. Nach Trocknung i. Vak. über P_4O_{10} bei $120^{\circ}C$ wurde ein orangefarbenes Produkt in einer Rohausb. von 1,30g (74%) erhalten, das bis $330^{\circ}C$ nicht schmilzt. Es wurde 36h mit DMF extrahiert, wobei ein 25proz. Substanzverlust eintrat. Die Umlagerung wurde analog dem Polymeren 6 vollzogen. Das Polymere wurde erschöpfend mit DMF extrahiert, wobei nochmals ein 15proz. Verlust auftrat.

Elektronenspektrum (KBr) : 450nm

$(C_{25}H_{20}O_2)_n$ (352,44) _n	Ber.	C 85,20	H 5,72
	Gef.	C 82,83	H 5,81

Poly(2, 5-thiophendiylvinyl-2, 7-fluorenylvinyl) (8) :

Analog der Darstellung des Polymeren 6 wurden 3, 528g(5mmol) 5-(Triphenylphosphoniomethyl)thien-2-ylmethyltriphenylphosphoniumdichlorid (5c) mit 1, 111g(5mmol) 1 umgesetzt. Nach Trocknung i. Vak. über P_4O_{10} bei $120^{\circ}C$ wurde ein rotes Produkt in einer Rohausb. von 1, 38g(93%) erhalten, das bis $330^{\circ}C$ nicht schmilzt. Nach 18stündiger Extraktion mit DMF sowie nachfolgend mit Ethanol verblieb ein Rückstand von 1, 21g(88%). Die Umlagerung erfolgte analog dem Polymeren 6. Das Polymere wurde erschöpfend mit DMF extrahiert, wobei sich ein weiterer 9, 5proz. Substanzverlust ergab.

Elektronenspektrum (KBr) : 425nm

$(C_{21}H_{14}S)_n$ (298, 41) _n	Ber. C	84, 52	H	4, 73	S	10, 74
	Gef. C	83, 33	H	4, 73	S	10, 72

9-(3, 4-Methylenedioxybenzyliden)-2, 7-fluorendicarbonitril (9):

18, 3g(40mmol) 2, 7-Dibrom-9-(3, 4-methylenedioxybenzyliden)fluoren⁵⁰⁾ wurden mit 17g(190mmol) Cu(I)CN im Mörser innig vermischt und in einen ausgeheizten 250ml Kolben überführt. 5ml absol. Pyridin wurden so zugegeben, daß am Kolbenrand haftendes Gemenge möglichst quantitativ eingespült wurde. Der Kolben wurde mit einem Stabmagneten, einem Intensivkühler mit $CaCl_2$ -Rohr und einem Gaseinleitungsrohr versehen. Das sich auf einem Magnetrührer befindende Metallbad wurde mittels Thermostat auf einer Temperatur von $180-200^{\circ}C$ gehalten. Bei einer Badtemp. von $180^{\circ}C$ wurde der Kolben unter Durchleitung von trockenem Stickstoff in das Metallbad abgesenkt. Mit Hilfe des Magnetrührers wurde, um ein Hochspritzen des Gemenges zu vermeiden, äusserst vorsichtig gerührt. Das Gemisch begann allmählich zu schmelzen. Nach 5min lag eine homogene Schmelze vor. Vom Stabmagneten nicht erfaßtes Gemisch wurde mit dem Spatel in die Schmelze eingekratzt. Die Badtemp. wurde auf $195-205^{\circ}C$ erhöht. Die Schmelze färbte sich sattbraun und wurde zusehendst viskoser.

Nach einer Gesamtreaktionszeit von 25min erstarrte die Schmelze zu einem festen Schmelzkuchen. Der Kolben wurde sofort aus dem Metallbad entfernt und der Schmelzkuchen mit flüssigem Stickstoff überschichtet. Das daraus resultierende spröde Produkt wurde gemörsernt und, um entstandenes CuBr und überschüssiges CuCN zu entfernen, viermal in je 250ml halbkonz. NH_3 suspendiert und jeweils ca. 15min gerührt. Nach auf einer G2-Fritte erfolgter Lufttrocknung wurde das dunkelbraune Rohprodukt i. Vak. über P_4O_{10} bei 120°C nachgetrocknet. Anschließend wurde erschöpfend mit Toluol extrahiert. Das beim Abkühlen ausfallende gelbe Produkt wurde unter Zusatz von Aktivkohle nochmals aus Toluol umkristallisiert. Nach Trocknung i. Vak. über Paraffin bei 120°C betrug die Ausbeute 10,6g(76%). Die gelbe Substanz erwies sich DC-einheitlich. Der Schmp liegt bei $289-290^\circ\text{C}$.

Elektronenspektrum (DMF) : 272(log ϵ = 4,44), 307(log ϵ = 4,29),

319(log ϵ = 4,30), 387nm(log ϵ = 4,29)

MS : m/e : 348(100)($\text{C}_{33}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$)(M^+); 349(24)($\text{M}+1$) $^+$; 347(6)($\text{M}-\text{H}$) $^+$; 318(5)($\text{M}-\text{CH}_2\text{O}$) $^+$; 290(20)($\text{M}-\text{COCH}_2\text{O}$) $^+$; 289(44)($\text{M}-\text{H}; -\text{COCH}_2\text{O}$) $^+$; 264(9)($\text{M}-\text{COCH}_2\text{O}; -\text{CN}$) $^+$; 263(10)($\text{M}-\text{H}; -\text{COCH}_2\text{O}; -\text{CN}$) $^+$; 262(13)($\text{M}-2\text{H}; -\text{COCH}_2\text{O}; -\text{CN}$) $^+$; 212(5)(C_{17}H_8) $^+$; 145(15)($\text{M}-\text{COCH}_2\text{O}$) $^{2+}$;

NMR (DMSO- d_6 , F., -T., -T.*): δ = 6,15(s; 2H, OCH_2O -Gruppe), 7,14-8,54ppp(m; 10H, 9 aromatische H-Atome, 1H-Atom der Methingruppe)

$\text{C}_{23}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ (348,37) Ber. C 79,30 H 3,47 N 8,04

Gef. C 79,47 H 3,53 N 7,89

9-(3,4-Methylenedioxybenzyliden)-2,7-fluorendicarbaldehyd (10) :

4g(11,5mmol) 9 wurden in der Siedehitze in 150ml Dioxan gelöst. Beim Abkühlen fiel das Dicarbonitril wieder aus. Bei Raumtemp. wurde die gelbe Suspension mit 200ml 75proz. Ameisensäure versetzt. Unter starkem Rühren wurde von 5g frisch vorbereitetem Raney-Nickel ca. 1g zugesetzt. Die Farbe der Suspension wechselte von gelb nach grün. Es wurde bis zum beginnenden Rückfluß erhitzt, wobei das Dicarbonitril vollstän-

*Fourier-Transformations-Technik

dig in Lösung ging, das Heizbad entfernt und binnen 5min der Rest des Raney-Nickels eingetragen. Dabei trat leichter Rückfluß begleitet von schwachem Schäumen auf. Anschließend wurde 8min zum Rückfluß erhitzt, wobei sich das Schäumen verstärkte, und heiß abfiltriert. Beim Abkühlen fiel ein gelber Niederschlag aus. Dieser Niederschlag wurde abgenutscht und in der mit Stickstoff gespülten Trockenpistole i. Vak. über KOH bei 80° C getrocknet. Die dünnschichtchromatographische Untersuchung erwies die Einheitlichkeit des Produkts. Die Ausbeute betrug 1,95g(48%). Der Schmp wurde im (unter Stickstoff) abgeschmolzenen Schmelzpunktsröhrchen zu 250-254° C bestimmt (Tottoli).

Elektronenspektrum (DMF) : 284 (log ϵ = 4,44), 325(S) (log ϵ = 4,41),
334 (log ϵ = 4,45), 383nm(log ϵ = 4,16)

MS : m/e : 354(100) (C₂₃H₁₄O₄)⁺ (M⁺); 355(26) (M+1)⁺; 353(17) (M-H)⁺; 324 (5) (M-CH₂O)⁺; 296(6) (M-COCH₂O)⁺; 295(7) (M-H; -COCH₂O)⁺; 268(9) (M-COCH₂O; -CO)⁺; 267(10) (M-COCH₂O; -CHO)⁺; 266(23) (M-H; -COCH₂O; -CHO)⁺; 240(13) (M-COCH₂O; -2CHO)⁺; 239(44) (M-H; -COCH₂O; -2CHO)⁺; 238(20) (M-2H; -COCH₂O; -2CHO)⁺; 237(25) (M-3H; -COCH₂O; -2CHO)⁺; 147, 5(7) (M-H; -COCH₂O)²⁺; 120 (11) (M-COCH₂O; -2CHO)²⁺; 119, 5 (18) (M-H; -COCH₂O; -2CHO)²⁺; 119 (14) (M-2H; -COCH₂O; -2CHO)²⁺; 118, 5(13) (M-3H; -COCH₂O; -2CHO)²⁺

NMR (CDCl₃) : δ = 6,11(s; 2H, OCH₂O-Gruppe), 6,93-8,38(m; 10H, 9 aromatische H-Atome, 1 H-Atom der Methingruppe), 9,96 und 10,16ppm (2s; 2 aldehydische H-Atome)

(DMSO-d₆, F. -T. -T.) : δ = 6,16(s; 2H), 7,14-8,57(m; 10H), 9,94 und 10,09ppm(2s; 2H)

Zuordnung wie oben

C₂₃H₁₄O₄ (354,38) Ber. C 77,96 H 3,99
Gef. C 77,67 H 4,05

9-(3,4-Methylendioxybenzyliden)-2,7-bis(2-fluorenylvinyl)fluoren (11):

0,7088g(2mmol) 10 und 2,0858g(4mmol) 2-Fluorenylmethyltriphenylphosphoniumbromid ^{23,33)} (2c) wurden unter Erwärmen in 80ml absol. DMF und 30ml absol. Ethanol gelöst. Beim Abkühlen bildete sich durch teilweise Wiederausfällung eine gelbe Suspension. Unter Durchleiten von trockenem Stickstoff und Rühren wurde bis zur schwach basischen Reaktion eine Lösung von ca. 0,7mol Lithiummethanolat in 1l Methanol zugetropft. Die Bildung des Ylids zeigte sich durch das Auftreten einer hellbraunen Färbung an der Eintropfstelle. Nach der Zugabe von 5ml Base ergab sich eine klare bernsteinfarbene Lösung. Ca. 15min nach Reaktionsbeginn war beginnende Fällung zu bemerken. Unter ständiger Durchleitung von trockenem Stickstoff wurde 5h bei Raumtemp., 1h unter Rückfluß und danach nochmals 1h bei Raumtemp. gerührt. Um die Fällung zu vervollständigen, wurde mit 65ml Wasser versetzt und über Nacht im Kühlschrank stehen gelassen. Das gelbe Produkt wurde auf einer G3-Fritte abgenutscht und stark mit Ethanol ausgewaschen. Nach Trocknung i. Vak. über P_4O_{10} ergab sich eine Ausbeute von 1,3g(96%). Das Produkt weist einen Schmelzbereich von 140-158°C auf. Zur Umlagerung von cis- in trans-Vinyleneinheiten wurde die in absol. Xylol bei Raumtemp. relativ gut lösliche Substanz 24h in sied. absol. Xylol mit einer katalytischen Menge Jod behandelt. Das so behandelte Produkt begann nach ca. 10h bereits in der Siedehitze auszufallen. Das gelborangene Produkt, das sich DC-einheitlich erwies, weist einen Schmp von 253-255°C auf.

Elektronenspektrum (KBr) : 410nm, (DMF) : 306(log ϵ = 4,56),
389nm(log ϵ = 4,97)

MS : m/e : 678(100) ($C_{51}H_{34}O_2$)⁺ (M⁺); 679(55,4) (M+1)⁺; 545(18,0) (M-C₈H₅O₂)⁺; 501(4,8) (M-C₁₄H₉)⁺; 500(3,4) (M-C₁₄H₁₀)⁺; 339(7,9) (M²⁺); 338,5(12,6) (M-H)²⁺; 191(5,4) ($C_{15}H_{11}$)⁺; 180(11,4) ($C_{14}H_{12}$)⁺; 179(23,6) ($C_{14}H_{11}$)⁺; 178(10,1) ($C_{14}H_{10}$)⁺; 165(11,9) ($C_{13}H_9$)⁺; 135(39,4) ($C_8H_7O_2$)⁺; 58(12,4) ($C_2H_2O_2$)⁺

$C_{51}H_{34}O_2$ (678, 83) Ber. C 90, 24 H 5, 05
Gef. C 90, 15 H 5, 16

9-(3, 4-Methylendioxybenzyliden)-2, 7-distyrylfluoren (12) :

0, 7088g(2mmol) 10 und 1, 7342g(4mmol) 2a wurden analog der Verbindung 11 umgesetzt. Der gelbe Niederschlag wurde abzentrifugiert und zweimal in der Zentrifuge mit je 100ml Ethanol ausgewaschen. Nach Trocknung i. Vak. über P_4O_{10} bei $50^{\circ}C$ ergab sich eine Ausbeute von 0, 8g(80%). Das Rohprodukt wies einen Schmelzbereich von $65-80^{\circ}C$ auf. Die Umlagerung erfolgte analog zu Substanz 11. Da nach erfolgter Umlagerung nur eine minimale Ausfällung auftrat, wurde heiß abfiltriert und das Lösungsmittel bis zur bleibenden Fällung eingengt. Nach Trocknung i. Vak. über Paraffin bei $120^{\circ}C$ ergab sich ein Schmp von $212-214^{\circ}C$. Nach folgender Umkristallisation aus Benzol schmilzt die Substanz bei $219^{\circ}C$.

Elektronenspektrum (KBr) : 370nm, (DMF) : 296(log ϵ =4, 50),
370nm(log ϵ =4, 88)

MS : m/e : 502(100) ($C_{37}H_{26}O_2$) (M^+); 503 (41, 5) ($M+1$)⁺; 367(4, 8) (M-H; $-C_8H_6O_2$)⁺; 366(4, 1) (M-2H; $-C_8H_6O_2$)⁺; 365(7, 5) (M-3H; $-C_8H_6O_2$)⁺; 251(11, 3) (M^{2+}); 135(4, 4) ($C_8H_7O_2$)⁺; 103(9, 8) (C_8H_7)⁺; 77(2, 7) (C_6H_5)⁺; 58(31, 7) ($C_2H_2O_2$)⁺

$C_{37}H_{26}O_2$ (502, 62) Ber. C 88, 42 H 5, 24
Gef. C 87, 96 H 5, 24

9-(3, 4-Methylendioxybenzyliden)-2, 7-bis(2, 5-dimethoxystyryl)fluoren (13):

2, 9603g (6mmol) 2b wurden in 30ml absol. Ethanol suspendiert. 1, 0631g (3mmol) 10 wurden unter Rühren und Erwärmen in 70ml absol. DMF gelöst. Bei einer Badtemp. von $50^{\circ}C$ wurde die Lösung des Dicarbaldehyds zur Suspension des Wittigsalzes hinzugefügt. Mit 30ml absol. DMF wurde nachgespült. Es entstand eine klare gelbe Lösung. Unter Durchleiten von

trockenem Stickstoff und Rühren wurde bis zur schwach basischen Reaktion eine Lösung von ca. 0,7mol Lithiummethanolat in 1l Methanol zuge-
tropft, wobei sich die Bildung des Ylids durch das Auftreten einer orange-
nen Färbung an der Eintropfstelle zeigte. Danach wurde die Heizung ent-
fernt und weiter wie bei Verb. 11 beschrieben verfahren. Nach Reaktions-
ende wurde, um eine Ausfällung zu erhalten, mit 130ml Wasser versetzt
und über Nacht im Kühlschrank stehen gelassen. Der gelbe Niederschlag
wurde wie bei Verb. 12 beschrieben aufgearbeitet. Nach Trocknung i. Vak.
über P_4O_{10} bei $60^{\circ}C$ betrug die Ausbeute 1,55g (83%). Das Rohprodukt
schmilzt bei $74-90^{\circ}C$. Zur Umlagerung von cis- in trans-Vinylenein-
heiten wurde die Substanz 48h in sied. absol. Xylol mit einer katalyti-
schen Menge Jod behandelt. Von einer minimalen Ausfällung wurde heiß
abfiltriert, das Filtrat zur Trockne eingengt und aus Xylol/Ethanol(1:7)
umkristallisiert. Da sich die Substanz weiterhin als DC-uneinheitlich er-
wies, wurde die weitere Reinigung mit Hilfe einer Trockensäule ("SiO₂
für Trockensäulen", Fa. Woelm, Nylonfolie $\varnothing$ 3cm, Benzol p.a.) vorge-
nommen. Es traten 3 Fraktionen auf: 1. eine gelbe, 2. eine hellbraune
und 3. eine rote Fraktion. Die hellbraune Fraktion erwies sich als das
gewünschte Produkt. Nach nochmaliger Umkristallisation aus Benzol/
Ethanol (1:7) war die Substanz DC-einheitlich. Nach Trocknung i. Vak. bei
 $60^{\circ}C$ über Paraffin sowie nachfolgend über P_4O_{10} schmilzt die analysen-
reine Substanz bei $91^{\circ}C$.

Elektronenspektrum (KBr) : 381nm, (DMF) : 292 (log ϵ = 4,40),
372nm(log ϵ = 4,67)

MS : m/e : 622(100) ($C_{41}H_{34}O_6$) (M^+) ; 623(45,0) ($M+1$)⁺; 607(4,9) ($M-CH_3$)⁺; 579(6,1) ($M-COCH_3$)⁺; 488(12,6) ($M-C_8H_6O_2$)⁺; 485(12,4) ($M-C_8H_9O_2$)⁺; 473(8,6) ($M-C_9H_9O_2$)⁺; 311(13,7) (M^{2+})

$C_{41}H_{34}O_6$ (622,72)	Ber.	C	79,08	H	5,50
	Gef.	C	79,13	H	5,61

2,7-Bis(2-thienylvinyl)-9-(3,4-methylenedioxybenzyliden)fluoren (14):
 0,7088g(2mmol) 10 und 1,5796g(4mmol) 2-Thienylmethyltriphenylphosphoniumchlorid (2d) wurden analog der Verbindung 11 umgesetzt. Nach Trocknung i. Vak. über P_4O_{10} bei $60^\circ C$ betrug die Ausbeute 700mg (68%). Das Rohprodukt weist einen Schmelzbereich von $64-85^\circ C$ auf. Umgelagert wurde wie bei Verb. 11. Beim Abkühlen auf Raumtemp. fiel das umgelagerte Produkt aus. Der Schmp beträgt $214-216^\circ C$. Nach folgender Umkristallisation aus absol. Xylol schmilzt die orangene Substanz bei $223^\circ C$.

Elektronenspektrum (KBr) : 375nm, (DMF): 302(log ϵ =4,41),
 384nm(log ϵ =4,89)

MS : m/e : 514(100) ($C_{33}H_{22}O_2S_2$) (M^+); 515 (36,5) ($M+1$)⁺; 516 (20,0) ($M+2$)⁺; 257 (13,5) (M^{2+})

$C_{33}H_{22}O_2S_2$ (514,67)	Ber.	C 77,01	H 4,31	S 12,75
	Gef.	C 76,69	H 4,42	S 12,53

Poly { [9-(3,4-methylenedioxybenzyliden)-2,7-fluorenylen] vinylen-1,4-phenylenvinylen } (15):

2,3657g(3mmol) 5a^{*} wurden in 30ml absol. Ethanol suspendiert. Unter Rühren und Erwärmen wurden 1,0631g(3mmol) 10 in 40ml absol. DMF gelöst und zur Suspension des Bis-Wittigsalzes hinzugefügt. Mit 30ml absol. DMF wurde nachgespült. Es entstand eine gelbe Suspension. Unter Rühren und Durchleiten von trockenem Stickstoff wurde bei Raumtemp. Lithiummethanolat spatelweise zugegeben. Die Ylidbildung wurde durch eine rotorangene Verfärbung angezeigt. Die Suspension ging in eine klare Lösung über. Die Zugabe von Base wurde fortgesetzt, bis keine Farbreaktion mehr auftrat. Ca. 15min nach Reaktionsbeginn trat geringe Fällung auf. Unter ständigem Durchleiten von trockenem Stickstoff wurde 5h bei Raumtemp. gerührt, nochmals eine Spatelspitze Base zugesetzt, 1h unter Rückfluß und nochmals 1h bei Raumtemp. gerührt. Um die Fällung zu vervollständigen, wurde mit 50ml Wasser versetzt und über Nacht im

* Halogenid = Bromid

Kühlschrank stehen gelassen. Der Niederschlag wurde abzentrifugiert, dreimal in der Zentrifuge mit je 100ml Ethanol ausgewaschen und anschließend erschöpfend mit Ethanol extrahiert. Nach Trocknung i.Vak. über P_4O_{10} bei $120^{\circ}C$ betrug die Ausbeute 1,1g(87%). Das dottergelbe Produkt zeigt einen Schmelzbereich von $206-217^{\circ}C$. Das Rohprodukt wurde 24h in absol. Xylol unter Rückfluß gekocht. Das resultierende Produkt zeigt bei $248^{\circ}C$ beginnende Erweichung. Bei $300^{\circ}C$ liegt totale Schmelze vor. Anschließend wurde das Polymere 24h in sied. absol. Xylol mit einer katalytischen Menge Jod behandelt. Das Produkt wurde i.Vak. über Paraffin bei $130^{\circ}C$ getrocknet. Nach bei ca. $300^{\circ}C$ beginnender Verfärbung tritt bis $330^{\circ}C$ kein Schmp auf.

Elektronenspektrum (KBr) : 385, 475nm (S)

$(C_{31}H_{20}O_2)_n$ (424,50) _n	Ber. C 87,71	H 4,75
	Gef. C 87,23	H 4,92

Poly { [9-(3,4-methylenedioxybenzyliden)-2,7-fluorenylen] vinylen
-(2,5-dimethoxy-1,4-phenylen)vinylein} (16):

Analog der Darstellung des Polymeren 15 wurden 2,2791g(3mmol) 5b mit 1,0631g(3mmol) 10 umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgte ebenfalls analog zu 15. Nach erschöpfender Extraktion mit Ethanol und Trocknung i.Vak. über P_4O_{10} bei $120^{\circ}C$ betrug die Ausbeute 1,35g(93%). Das orangefarbene Rohprodukt ergibt einen Schmelzbereich von $205-220^{\circ}C$. Es wurde 24h in absol. Xylol unter Rückfluß gekocht. Nach bei $235^{\circ}C$ beginnender Erweichung verfärbt sich die Substanz ab ca. $280^{\circ}C$ und weist bis $330^{\circ}C$ keinen Schmp auf. Nach der beim Polymeren 15 beschriebenen Behandlung mit Jod weist die Substanz nach bei ca. $290^{\circ}C$ beginnender Verfärbung bis $330^{\circ}C$ keinen Schmp auf.

Elektronenspektrum (KBr) : 386, 475nm (S)

$(C_{33}H_{24}O_4)_n$ (484,56) _n	Ber. C 81,80	H 4,99
	Gef. C 77,87	H 4,87

Poly{2,5-thiophendiylvinylen [9-(3,4-methylenedioxybenzyliden)-2,7-fluorenylen] vinylen} (17):

Analog der Darstellung des Polymeren 15 wurden 2,1170g (3mmol) 5c mit 1,0631g(3mmol) 10 umgesetzt und aufgearbeitet. Nach erschöpfender Extraktion mit Ethanol und Trocknung i. Vak. über P_4O_{10} bei $120^{\circ}C$ betrug die Ausbeute 1,2g (93%). Das rote Produkt weist einen Schmelzbereich von $203-220^{\circ}C$ auf. Das Polymere wurde 24h in absol. Xylol unter Rückfluß gekocht. Das dunkelrote Produkt beginnt bei $225^{\circ}C$ zu erweichen, verfärbt sich ab ca. $285^{\circ}C$ und weist bis $330^{\circ}C$ keinen Schmp auf. Nach der -wie beim Polymeren 15 beschriebenen - Behandlung mit Jod weist die Substanz nach bei ca. $290^{\circ}C$ beginnender Verfärbung bis $330^{\circ}C$ keinen Schmp auf.

Elektronenspektrum (KBr) : 374, 475nm (S)

$(C_{29}H_{18}O_2S)_n$ (430,53) _n	Ber. C 80,91	H 4,21	S 7,45
	Gef. C 77,37	H 4,20	S 7,48

9-(4-N,N-Dimethylaminobenzyliden)-2,7-fluorendicarbonitril (18):

a) 18,2g(40mmol) 2,7 - Dibrom-9-(4-N,N-dimethylaminobenzyliden)fluoren³³⁾ und 17g(190mmol) Cu(I)CN, versetzt mit 5ml absol. Pyridin, wurden wie bei Verb. 9 beschrieben umgesetzt. Die Reaktion wurde bei einer Badtemp. von $205^{\circ}C$, dem Schmp der Dibromverbindung angepaßt, gestartet. Nach ca. 5min lag eine homogene sattbraune Schmelze vor. Die Badtemp. wurde auf $215^{\circ}C$ erhöht. Die Schmelze färbte sich rotbraun, wurde zusehendst viskoser und erstarrte nach einer Gesamtreaktionszeit von 20min zu einem festen Schmelzkuchen. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei Verb. 9 beschrieben. Nach der Umkristallisation aus Toluol unter Zusatz von Aktivkohle fiel ein orangefarbenes Produkt an. Nach Trocknung i. Vak. über Paraffin bei $120^{\circ}C$, wobei die feinen orangefarbenen Nadeln eine hellrote Färbung annahmen, betrug die Ausbeute 9,7g(70%). Die DC-einheitliche und analysenreine Substanz schmilzt bei $281-284^{\circ}C$.

b) In 200ml einer frisch hergestellten Lösung von 0,5mol Natriummethanolat in 1l Ethanol wurden 10,8g(50mmol) 2,7-Fluorendicarbonitril^{23,33} und 10g(67mmol) 4-N,N-Dimethylaminobenzaldehyd suspendiert. Unter Rühren wurde kurz zum Rückfluß erhitzt, wobei ein roter Niederschlag ausfiel. Nachfolgend wurde noch 3h bei Raumtemp. gerührt und über Nacht im Kühlschrank stehen gelassen. Der Niederschlag wurde abgenutscht, stark mit Ethanol ausgewaschen und i. Vak. über P_4O_{10} bei 100°C getrocknet. Die Rohausbeute betrug 14,6g(84%). Nach Umkristallisation aus Acetonitril wurden 11,8g(68%) DC-einheitliches und analysenreines Produkt erhalten. Das orangefarbene Produkt schmilzt bei 279-283°C.

Elektronenspektrum (DMF) : 264(log ϵ = 4,69), 308(log ϵ = 4,33),
320(log ϵ = 4,36), 463nm(log ϵ = 4,42)

MS : m/e : 347(100) ($C_{24}H_{17}N_3$)⁺ (M⁺); 348(27,3) (M+1)⁺; 346(25,5) (M-H)⁺; 303(9,7) (M-N(CH₃)₂)⁺; 302(9,2) (M-H;-N(CH₃)₂)⁺; 277(2,9) (M-N(CH₃)₂;-CN)⁺; 276(2,9) (M-H;-N(CH₃)₂;-CN)⁺; 275(3,3) (M-2H;-N(CH₃)₂;-CN)⁺; 173,5(10,8) (M²⁺); 173(4,7) (M-H)²⁺; 172,5(4,6) (M-2H)²⁺; 151,5(2,5) (M-N(CH₃)₂)²⁺

NMR (DMSO-d₆, F.-T.-T.) : δ = 3,06(s;6H, N(CH₃)₂-Gruppe),
6,81-8,55ppm(m;11H, 10 aromatische H-Atome, 1 H-Atom der Methin-
gruppe)

$C_{24}H_{17}N_3$ (347,42)	Ber.	C	82,97	H	4,93	N	12,10
	Gef.	C	82,87	H	4,94	N	11,87

9-(4-N,N-Dimethylaminobenzyliden)-2,7-fluorendicarbaldehyd (19):

4g(11,5mmol) 18 wurden in 200ml sied. Dioxan gelöst. Beim Abkühlen entstand durch Wiederausfällung des Dicarbonitrils eine rote Suspension. 200ml 75proz. Ameisensäure wurden bei Raumtemp. zugefügt. Unter starkem Rühren wurde von 5g frisch vorbereitetem Raney-Nickel ca. 1g zugesetzt. Es wurde bis zum beginnenden Rückfluß erhitzt, wobei das Dicarbonitril vollständig in Lösung ging. Das Heizbad wurde entfernt und binnen 5min der Rest des Raney-Nickels zugesetzt. Anschließend wurde 10min

zum Rückfluß erhitzt, wobei starkes Schäumen auftrat, und heiß abfiltriert. Die dunkelrote Lösung wurde auf ca. 100ml eingeeengt und in der Siedehitze mit 150ml Wasser versetzt. Es fiel ein dunkelroter Niederschlag aus, der sich beim Abkühlen auf Raumtemp. verstärkte. Der Niederschlag wurde abgenutscht und in der mit Stickstoff gespülten Trockenpistole i. Vak. über KOH bei 80° C getrocknet. Die Ausbeute betrug 1,9g(47%). Das Rohprodukt schmilzt bei 178-185° C. Die weitere Reinigung erfolgte mit Hilfe einer Trockensäule (s. Verb. 13). Nach folgender Umkristallisation aus wenig Toluol lag das Produkt DC-einheitlich und analysenrein vor. Die Ausbeute betrug 1,2g(30%). Der Schmp wurde im (unter Stickstoff) abgeschmolzenen Schmelzpunktsröhrchen zu 208-211° C bestimmt (Tottoli).

Elektronenspektrum (DMF) : 289(log ϵ = 4,40), 328 (S) (log ϵ = 4,38),
335(log ϵ = 4,39), 461nm (log ϵ = 4,31)

MS : m/e : 353(100) (C₂₄H₁₉NO₂) (M⁺); 354(26,9) (M+1)⁺; 352(11,3) (M-H)⁺; 338(4,1) (M-CH₃)⁺; 309(1,5) (M-N(CH₃)₂)⁺; 281(2,3) (M-N(CH₃)₂-CO)⁺; 280(2,5) (M-N(CH₃)₂-CHO)⁺; 253(2,6) (M-N(CH₃)₂-2CO)⁺; 252(7,8) (M-N(CH₃)₂-CO-CHO)⁺; 251(10,5) (M-N(CH₃)₂-2CHO)⁺; 176,5(10,5) (M²⁺); 176,0(7,8) (M-H)²⁺; 175,5(7,7) (M-2H)²⁺; 147,5(11,8) (M-2CHO)²⁺; 125,5(4,0) (M-N(CH₃)₂-2CHO)²⁺

NMR (CDCl₃) : δ = 3,10(s; 6H, N(CH₃)₂-Gruppe), 6,76-8,62(m; 11 H, 10 aromatische H-Atome, 1 H-Atom der Methingruppe), 9,95 und 10,13ppm (2s; 2 aldehydische H-Atome)

(DMSO-d₆, F. -T. -T.) : δ = 3,06 (s; 6H), 6,79-8,55(m; 11 H),

9,96 und 10,09ppm(2s; 2 H)

Zuordnung wie oben

C ₂₄ H ₁₉ NO ₂ (353,42)	Ber.	C	81,56	H	5,42	N	3,96
	Gef.	C	81,94	H	5,30	N	3,80

9-(4-N,N-Dimethylaminobenzyliden)-2,7-bis(2-fluorenylvinyl)fluoren (20):

3,1287g (6mmol) 2c wurden in 30ml absol. Ethanol suspendiert. 1,0603g (3mmol) 19 wurden unter Rühren und Erwärmen in 70ml absol. DMF ge-

löst. Die noch heiße Lösung des Dicarbaldehyds wurde zur Suspension des Wittigsalzes hinzugefügt. Mit 30ml absol. DMF wurde nachgespült. Es entstand eine klare dunkelrote Lösung. Bei einer Badtemp. von 50°C wurde unter Rühren und Durchleiten von trockenem Stickstoff eine Lösung von ca. 0,7mol Lithiummethanolat in 1l Methanol bis zur schwach basischen Reaktion zugetropft. Die Lösung hellte sich auf. Nach ca. 10min begann ein gelborangener Niederschlag auszufallen. Die Heizung wurde entfernt und weiter wie bei Verb. 11 beschrieben verfahren. Nach Reaktionsende wurde, um die Fällung zu verstärken, mit 50ml Wasser versetzt und über Nacht im Kühlschrank stehen gelassen. Der gelborangene Niederschlag wurde abzentrifugiert und dreimal in der Zentrifuge mit je 100ml Ethanol ausgewaschen. Nach Trocknung i. Vak. über P_4O_{10} bei 100°C lag eine Ausbeute von 1,75g (86%) vor. Das Rohprodukt wies einen weiten Schmelzbereich von $118-250^{\circ}\text{C}$ auf. Bei der DC-Untersuchung (SiO_2 ; Toluol: Essigsäureethylester = 95:5) wurden 3 Hauptfraktionen mit den folgenden R_F -Werten festgestellt: 0,85, 0,75 und 0,26. Mit einer bereits bei Verb. 13 beschriebenen Trockensäule wurden die hier nicht auftretenden ersten beiden Fraktionen von der dritten Fraktion befreit. Nach Abzug des Benzols wurde der Rückstand - 80% des zur Säulentrennung eingesetzten Rohprodukts - i. Vak. über Paraffin sowie nachfolgend über P_4O_{10} getrocknet, in absol. Xylol gelöst und versetzt mit einer katalytischen Menge Jod 48h unter Rückfluß gekocht. Nach ca. 10h begann ein braunorangener Niederschlag auszufallen, der relativ stark am Kolbenrand haftete. Ein feiner gelber Niederschlag folgte. Durch Dekantieren wurde der gelbe Niederschlag weitgehendst abgetrennt, über eine G3-Fritte abgenutscht und i. Vak. über Paraffin bei 120°C getrocknet. Diese analysenreine 2. Fraktion weist einen scharfen Schmp von 253°C auf. Der braunorangene Niederschlag - 1. Fraktion - wurde gemörsert, 10h mit absol. Xylol extrahiert und analog der 2. Fraktion getrocknet. Der Schmp dieser ebenfalls analysenreinen 1. Fraktion liegt bei $285-286^{\circ}\text{C}$. Im Dünnschichtchromatogramm unterschieden sich die R_F -Werte nur minimal: 1. Fraktion: $R_F=0,36$; 2. Fraktion: $R_F=0,33$.

Elektronenspektrum (KBr)₁ : 386nm, (DMF): 304 (log ϵ = 4,53;
 " " (KBr)₂ : 395nm, log₂ ϵ = 4,52), 394nm(log ϵ =
 5,02)

MS : m/e : 677 (100) (C₅₂H₃₉N) (M⁺); 678 (54) (M+1)⁺; 545 (19) (M-
 C₉H₁₀N)⁺; 338,5(12) (M²⁺); 44(100) (N(CH₃)₂)⁺

C₅₂H₃₉N (677,90) Ber. C 92,14 H 5,80 N 2,07

1.Fraktion: Gef. C 91,95 H 5,96 N 2,04

2.Fraktion: Gef. C 91,88 H 6,13 N 2,10

9-(4-N,N-Dimethylaminobenzyliden)-2,7-distyrylfluoren (21) :

Analog zur Synthese der Verb. 20 wurden 1,0603g(3mmol) 19 und 2,6g (6mmol) 2a in einem Gemisch von 70ml absol. DMF und 30ml absol. Ethanol gelöst bzw. suspendiert und umgesetzt. Um eine Fällung zu erreichen, wurde nach Reaktionsende mit 100ml Wasser versetzt und über Nacht im Kühlschrank stehen gelassen. Der ockergelbe Niederschlag wurde abzentrifugiert und in der Zentrifuge zweimal mit je 100ml Ethanol ausgewaschen. Nach Trocknung i.Vak. über P₄O₁₀ bei 60° C betrug die Ausbeute 0,72g(48%). Das Rohprodukt weist einen Schmelzbereich von 75-91°C auf. Das DC (s. Verb. 20) weist 3 Fraktionen auf, wovon 2 dicht beieinanderliegende Fraktionen zur Lösungsmittelfront dicht aufschließen, während die 3. Fraktion weit zurückbleibt. Mit Hilfe einer Trockensäule (s. Verb. 13) mit Toluol als Laufmittel wurden die ersten beiden - hier nicht auftrennenden - Fraktionen von der dritten Fraktion befreit. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand 24h in sied. absol. Xylol mit einer katalytischen Menge Jod behandelt. Da beim Abkühlen keine Fällung erfolgte, wurde das Xylol abgezogen und in der Siedehitze aus Xylol/Ethanol (1:9) umkristallisiert. Die ockergelbe Substanz erwies sich DC-einheitlich. Der Schmp liegt bei 165-166° C.

Elektronenspektrum (KBr) : 378, (DMF): 299(log ϵ = 4,47), 373(log
 447nm (S) ϵ = 4,86), 425nm(S) (log ϵ = 4,41)

MS : m/e : 501 (100) ($C_{38}H_{31}N$) (M^+); 502(38,0) ($M+1$)⁺; 500 (3,1) ($M-H$)⁺; 250,5 (8,3) (M^{2+}); 133(8,5) ($C_9H_{11}N$)⁺

$C_{38}H_{31}N$ (501,68)	Ber.	C 90,98	H 6,23	N 2,79
	Gef.	C 90,65	H 6,14	N 2,52

9-(4-N,N-Dimethylaminobenzyliden)-2,7-bis(2,5-dimethoxystyryl)-fluoren (22) :

Wie bei Verb. 20 beschrieben, wurden 1,0603g(3mmol) 19 und 2,9603g (6mmol) 2b in einem Gemisch von 70ml absol. DMF und 30ml absol. Ethanol gelöst bzw. suspendiert und umgesetzt. Um eine Fällung zu erreichen, wurde nach Reaktionsende mit 100ml Wasser versetzt und über Nacht im Kühlschrank stehen gelassen. Nach der gemäß Verb. 21 erfolgten Grobreinigung in der Zentrifuge und folgender Trocknung i. Vak. über P_4O_{10} bei 60° C betrug die Ausbeute 1,18g(63%). Das gelbbraune Rohprodukt weist einen Schmelzbereich von 72-91° C auf. Das DC (s. Verb. 20) weist 4 Fraktionen auf. Auf der Trockensäule (s. Verb. 13) mit Benzol p.a. als Laufmittel lief zuerst eine gelbe Fraktion minimalen Gehalts, gefolgt von der gelbbraunen Hauptfraktion und einer weit zurückliegenden orange-roten Fraktion. Die Hauptfraktion wurde abgefangen, das Benzol abgezogen und der Rückstand 96h in absol. sied. Xylol mit einer katalytischen Menge Jod behandelt. Da beim Abkühlen keine Fällung auftrat, wurde das Xylol abgezogen und der Rückstand in der Siedehitze aus Xylol/Ethanol (ca. 1:9) umkristallisiert, wobei von einer ersten, geringen dunkelbraunen Fällung abdekantiert wurde. Das hellbraune Produkt erwies sich analysenrein und schmilzt bei 108-110° C.

Elektronenspektrum (KBr): 412nm, (DMF) : 297(log ϵ = 4,42),
386nm(log ϵ = 4,82)

MS : m/e : 621(100) ($C_{42}H_{39}NO_4$) (M^+); 622(47,8) ($M+1$)⁺; 310 (25,9) (M^{2+}); 149(32,9) ($C_9H_9O_2$)⁺

$C_{42}H_{39}NO_4$ (621,78)	Ber.	C 81,13	H 6,32	N 2,25
	Gef.	C 80,93	H 6,32	N 2,14

2, 7-Bis(2-thienylvinyl)-9-(4-N, N-dimethylaminobenzyliden)fluoren (23):

Wie bei Verb. 20 beschrieben, wurden 1,4137g(4mmol) 19 und 3,1593g (8mmol) 2d in einem Gemisch von 90ml absol. DMF und 30ml absol. Ethanol gelöst bzw. suspendiert und umgesetzt. Nach Reaktionsende wurde mit 100ml Wasser versetzt, wobei starke Fällung auftrat, und über Nacht im Kühlschrank stehen gelassen. Nach der bei Verb. 21 beschriebenen Grobreinigung in der Zentrifuge und Trocknung betrug die Ausbeute 1,55g (75%). Das rote Produkt zeigt einen Schmelzbereich von 94-110° C. Das Rohprodukt wurde 24h in absol. sied. Xylol mit einer katalytischen Menge Jod behandelt, heiß abfiltriert und in der Siedehitze bis zur bleibenden Fällung mit Ligroin (80-110° C) versetzt. Das DC (s. Verb. 20) weist 3 Fraktionen auf, die mit Hilfe einer Trockensäule (s. Verb. 13) aufgetrennt wurden. Die 3. Fraktion erwies sich DC-einheitlich und analysenrein. Der Schmp liegt bei 197-200° C.

Elektronenspektrum (KBr): 385nm, (DMF): 387nm(log ε = 4,88)

MS: m/e: 513 (100) (C₃₄H₂₇NS₂) (M⁺); 514 (39,5) (M+1)⁺; 515(17,0) (M+2)⁺; 512(3,2) (M-H)⁺; 256,5(18,0) (M²⁺)

C ₃₄ H ₂₇ NS ₂ (513,73)	Ber.	C 79,49	H 5,30	N 2,73	S 12,48
	Gef.	C 79,67	H 5,37	N 2,39	S 12,22

Poly {[9-(4-N, N-dimethylaminobenzyliden)-2, 7-fluorenylen] vinylen-1, 4-phenylenvinylen} (24):

Unter Erwärmen und Rühren wurden 1,0603g(3mmol) 19 in 40ml absol. DMF gelöst. 2,3657g(3mmol) 5a^{*} wurden in 30ml absol. Ethanol suspendiert, die Lösung des Dicarbaldehyds zugesetzt und mit 30ml absol. DMF nachgespült. Es entstand eine tiefrote Suspension. Bei Raumtemp. wurde unter Durchleiten von trockenem Stickstoff und Rühren Lithium-methanolat spatelweise eingetragen. Eine Braunfärbung zeigte die Ylidbildung an. Die Zugabe von Base wurde fortgesetzt, bis keine Farbreaktion mehr auftrat. Kurzzeitig trat vollständige Lösung auf, der die Ausfällung

eines orangenen Niederschlags folgte. Es wurde 5h bei Raumtemp. gerührt, nochmals eine Spatelspitze Base eingetragen, 1h unter Rückfluß und danach 1h bei Raumtemp. gerührt. Zur Vervollständigung der Fällung wurde mit 50ml Wasser versetzt und über Nacht im Kühlschrank stehen gelassen. Der Niederschlag wurde abzentrifugiert, dreimal in der Zentrifuge mit jeweils 100ml Ethanol ausgewaschen und anschließend erschöpfend mit Ethanol extrahiert. Nach Trocknung i. Vak. über P_4O_{10} bei $120^{\circ}C$ betrug die Ausbeute 1,15g(91%). Das gelborangene Rohprodukt weist einen Schmelzbereich von $212-230^{\circ}C$ auf. Das Polymere wurde 24h in absol. Xylol gekocht. Nach bei ca. $235^{\circ}C$ beginnender Erweichung und Verfärbung ab ca. $290^{\circ}C$ weist das orangene Produkt bis $330^{\circ}C$ keinen Schmp auf. Zur Umlagerung von cis- in trans-Vinyleneinheiten wurde das Polymere 24h in sied. absol. Xylol mit einer katalytischen Menge Jod behandelt. Das rotbraune Produkt zeigt nach bei ca. $300^{\circ}C$ einsetzender Verfärbung bis $330^{\circ}C$ keinen Schmp.

Elektronenspektrum (KBr): ---nm

$(C_{33}H_{25}N)_n$ (423,56) _n	Ber.	C 90,74	H 5,95	N 3,31
	Gef.	C 87,96	H 6,29	N 3,38

Poly { [9-(4-N,N-dimethylaminobenzyliden)-2,7-fluorenylen] vinylen -1,4-(2,5-dimethoxyphenylen)vinylen } (25):

Wie beim Polymeren 24 beschrieben, wurden 1,0603g(3mmol) 19 und 2,2791g(3mmol) 5b umgesetzt und aufgearbeitet. Nach erschöpfender Extraktion mit Ethanol und folgender Trocknung i. Vak. über P_4O_{10} bei $120^{\circ}C$ lag das orangene Rohprodukt in einer Ausbeute von 1,25g(86%) vor. Schmelzbereich: $227-249^{\circ}C$. Das Polymere wurde 24h in absol. Xylol gekocht. Das orangerote Produkt zeigt nach bei ca. $240^{\circ}C$ beginnender Erweichung und Verfärbung bei ca. $260^{\circ}C$ bis $330^{\circ}C$ keinen Schmp. Umgelagert wurde wie beim Polymeren 24 beschrieben. Es resultierte ein rot-

braunes Produkt, das nach bei ca. 280° C beginnender Verfärbung bis 330° C keinen Schmp aufweist.

Elektronenspektrum (KBr) : 410nm

$(C_{34}H_{29}NO_2)_n$ (483,62)_n Ber. C 84,44 H 6,04 N 2,90
Gef. C 82,51 H 6,12 N 2,99

Poly{2,5-thiophendiylvinylen [9-(4-N,N-dimethylaminobenzyliden)-2,7-fluorenylen] vinylen} (26):

Wie beim Polymeren 24 beschrieben, wurden 1,0603g(3mmol) 19 und 2,1170g (3mmol) 5c umgesetzt und aufgearbeitet. Nach erschöpfender Extraktion mit Ethanol und folgender Trocknung i.Vak. über P_4O_{10} bei 120° C betrug die Ausbeute des orangenen Produkts 0,95g(74%). Nach bei 219° C beginnender Erweichung und Verfärbung ab ca. 260° C trat bis 330° C kein Schmp auf. Das Produkt wurde 24h in absol. Xylol gekocht. Ab 230° C beginnt das rote Produkt zu erweichen. Nach der beim Polymeren 24 beschriebenen Umlagerung resultierte ein dunkelbraunes Produkt, das bis 330° C keinen Schmp aufweist.

Elektronenspektrum (KBr) : 405nm

$(C_{30}H_{23}NS)_n$ (429,59)_n Ber. C 83,88 H 5,40 N 3,26 S 7,46
Gef. C 79,15 H 5,39 N 2,90 S 8,40

2,7-Dibrom-9-(2-thienylmethyl)fluoren (27)³³⁾:

In der Siedehitze wurden 64,8g(0,2mol) 2,7-Dibromfluoren in einer - aus 10g(ca. 0,44mol) Natrium und 1,2l Ethanol hergestellten - ca. 0,36molaren Lösung von Natriumethanolat in Ethanol gelöst. Bei einer Innentemp. von 70° C und unter starkem Rühren wurden 28g(0,25mol) frisch destillierter 2-Thiophencarbaldehyd zugetropft. Schon während des Zutropfens begann ein gelber Niederschlag auszufallen. Es wurde 0,5h zum Rückfluß erhitzt sowie nachfolgend noch 4h bei Raumtemp. gerührt. Das Produkt wurde abgenutscht und mit ca. 2l Ethanol ausgewaschen. Nach

Trocknung i. Vak. über P_4O_{10} bei $120^{\circ}C$ betrug die Rohausbeute 79,2g (95%). Der Schmp beträgt $179-181^{\circ}C$. Nach Umkristallisation aus Eisessig lag eine Ausbeute von 67,7g(81%) vor. Das gelbe Produkt weist einen scharfen Schmp von $181^{\circ}C$ (Lit³³): $181^{\circ}C$) auf.

9-(2-Thienylmethyl)-2,7-fluorendicarbonitril (28):

16,72g(40mmol) 27 und 17g(190mmol) Cu(I)CN, versetzt mit 5ml absol. Pyridin, wurden wie bei Verb. 9 beschrieben umgesetzt. Die Reaktion wurde bei einer Badtemp. von $190^{\circ}C$, dem Schmp der Dibromverbindung angepaßt, gestartet. Nach 5min lag eine homogene Schmelze vor. Die Badtemp. wurde auf $208^{\circ}C$ erhöht. Die braune Schmelze wurde zusehendst viskoser und erstarrte nach einer Gesamtreaktionszeit von 15min zu einem festen Schmelzkuchen. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei Verb. 9 beschrieben. Nach der Umkristallisation aus Toluol unter Zusatz von Aktivkohle fiel das reine Produkt in feinen gelben Nadeln an. Nach Trocknung i. Vak. über Paraffin bei $120^{\circ}C$ betrug die Ausbeute 6,45g(52%). Der Schmp liegt bei $290-293^{\circ}C$.

Elektronenspektrum (DMF): 275(log $\epsilon = 4,42$), 284(log $\epsilon = 4,42$),
310(log $\epsilon = 4,25$), 321(log $\epsilon = 4,24$),
388nm(log $\epsilon = 4,32$)

MS : m/e : 310(100) ($C_{20}H_{10}N_2S$) (M^+); 311 (24) ($M+1$)⁺; 312 (6) ($M+2$)⁺; 309(47) ($M-H$)⁺; 308 (16) ($M-2H$)⁺; 284 (13) ($M-CN$)⁺; 283 (20) ($M-H; -CN$)⁺; 282(6) ($M-2H; -CN$)⁺; 266(8) ($M-CS$)⁺; 265(22) ($M-CHS$)⁺; 258 (5) ($M-2CN$)⁺; 239 (7) ($M-CN; -HCS$)⁺; 238 (11) ($M-H; -CN; -HCS$)⁺; 213 (5) ($M-2CN; -HCS$)⁺; 212(7) ($M-H; -2CN; -HCS$)⁺; 211 (4) ($M-2H; -2CN; -HCS$)⁺; 142 (5) ($M-CN$)²⁺; 141,5 (10) ($M-H; -CN$)²⁺

NMR (DMSO-d₆, F. -T. -T.) : δ = 7,23 -8,93ppm(m; 10 H, 9 aromatische bzw. heteroaromatische H-Atome, 1 H-Atom der Methingruppe)

$C_{20}H_{10}N_2S$ (310,38) Ber. C 77,40 H 3,25 N 9,00 S 10,36
Gef. C 77,17 H 3,41 N 9,27 S 10,22

9-(2-Thienylmethyl)-2,7-fluorendicarbaldehyd (29):

2g (6,44mmol) 28 wurden in der Siedehitze in 200ml Dioxan gelöst. Beim Abkühlen entstand durch Wiederausfällung des Dicarbonitrils eine gelbe Suspension. Bei Raumtemp. wurden 200ml 75proz. Ameisensäure zugefügt. Unter starkem Rühren wurde von 5g frisch bereitetem Raney-Nickel ca. 1g zugesetzt. Es wurde bis zum beginnenden Rückfluß erhitzt, wobei das Ausgangsprodukt vollständig in Lösung ging. Das Heizbad wurde entfernt und binnen 3min der Rest des Raney-Nickels zugesetzt, wobei leichtes Schäumen auftrat. Anschliessend wurde 8min zum Rückfluß erhitzt, wobei starkes Schäumen auftrat, und heiß abfiltriert. Da beim Abkühlen keine Fällung auftrat, wurde das Filtrat auf ca. 50ml eingeeengt und mit 50ml Wasser versetzt, wobei starke Niederschlagsbildung auftrat. Nach Zusatz von 50ml Ethanol wurde der Niederschlag abzentrifugiert und auf einer G3-Fritte mit ca. 50ml Ethanol ausgewaschen. In der mit Stickstoff gespülten Trockenpistole wurde die Substanz i. Vak. über KOH bei 90° C getrocknet. Die Ausbeute betrug 0,9g(44%). Das DC-einheitliche Produkt schmilzt im (unter Stickstoff) abgeschmolzenen Schmelzpunktsröhrchen bei 164-166° C(Tottoli).

Elektronenspektrum (DMF): 288(log ϵ =4,43), 226(S) (log ϵ =4,39),
337(log ϵ =4,46), 391nm(log ϵ =4,22)

MS : m/e : 316(100) (C₂₀H₁₂O₂S) (M⁺); 317 (23,6) (M+1)⁺; 318 (7,6) (M+2)⁺; 315 (10,0) (M-H)⁺; 299 (6,3) (M-OH)⁺; 287 (7,9) (M-CHO)⁺; 283(12,4) (M-HS)⁺; 259 (85,8) (M-CHO;-CO)⁺; 258(78,5) (M-2CHO)⁺; 226(17,0) (M-2CHO;-S)⁺; 213(21,1) (M-2CHO;-CHS)⁺; 129(30,1) (M-2CHO)²⁺

NMR (CDCl₃) : δ = 7,24-8,84(m; 10 H, 9 aromatische bzw. heteroaromatische H-Atome, 1 H-Atom der Methingruppe), 10,04 und 10,15ppm (2s; 2 aldehydische H-Atome)

(DMSO-d₆, F.-T.-T.) : δ = 7,24 - 8,83(m; 10H), 10,00 und 10,06ppm (2s; 2 H) Zuordnung wie oben

C₂₀H₁₂O₂S (316,38) Ber. C 75,93 H 3,82 S 10,13
Gef. C 76,18 H 3,92 S 10,27

9-(2-Thienylmethylen)-2, 7-bis(2-thienylvinyl)fluoren (30):

0,6328g(2mmol) 29 und 1,5796g(4mmol) 2d wurden in einem Gemisch von 70ml absol. DMF und 30ml absol. Ethanol gelöst bzw. suspendiert und wie bei Verb. 20 beschrieben umgesetzt. Nach Reaktionsende wurde, um eine Ausfällung zu erreichen, mit 100ml Wasser versetzt und über Nacht im Kühlschrank stehen gelassen. Der orangene Niederschlag wurde abentrifugiert, einmal in der Zentrifuge mit 100ml Ethanol ausgewaschen und auf einer G3-Fritte abgenutscht. Nach Trocknung i. Vak. über P_4O_{10} bei $60^{\circ}C$ betrug die Ausbeute 0,65g(68%). Der Schmelzbereich liegt bei $98-126^{\circ}C$. Trotz Analysenreinheit weist das DC (s. Verb. 20) 2 dicht beieinanderliegende orangefarbene Fraktionen mit folgenden R_F -Werten auf: 1. 0,90, 2. 0,86 (Stereoisomere). Das Gemisch der beiden Fraktionen wurde 96h in sied. absol. Xylol mit einer katalytischen Menge Jod behandelt. Das Xylol wurde abgezogen und der Rückstand in der Siedehitze aus Xylol/Ethanol (1:1) umkristallisiert. Das DC des jodbehandelten Produkts zeigt Einheitlichkeit. Der R_F -Wert entspricht der 2. Fraktion. Die orangefarbene Substanz schmilzt bei $236-239^{\circ}C$.

Elektronenspektrum (KBr) : 371nm, (DMF): 319(log ϵ = 4,42),
383nm(log ϵ = 4,88)

MS : m/e : 476(100) ($C_{30}H_{20}S_3$) (M^+); 477(37,5) ($M+1$)⁺; 478(17,5) ($M+2$)⁺; 238 (10,0) (M^{2+})

$C_{30}H_{20}S_3$ (476,69) Ber. C 75,59 H 4,23 S 20,18

Gef. C 75,73 H 4,57 S 20,20

Poly { [9-(2-thienylmethylen)-2, 7-fluorenylen] vinylen-1, 4-phenylen-vinylen } (31):

1,5771g(2mmol) 5a wurden in 30ml absol. Ethanol suspendiert. Unter Rühren und Erwärmen wurden 0,6328g(2mmol) 29 in 40ml absol. DMF gelöst und zur Suspension des Bis-Wittigsalzes hinzugefügt. Mit 30ml absol. DMF wurde nachgespült. Bei einer Badtemp. von $50^{\circ}C$ lag eine klare gelbbraune Lösung vor. Unter Rühren und unter Durchleiten von

trockenem Stickstoff wurde Lithiummethanolat spatelweise eingetragen. Die Ylidbildung zeigte sich durch eine rotbraune Färbung der Lösung an. Die Basezugabe wurde fortgesetzt, bis keine Farbreaktion mehr auftrat. Die Heizung wurde entfernt. Ca. 15min nach Reaktionsbeginn fiel ein geringer Niederschlag aus. Unter ständigem Durchleiten von trockenem Stickstoff wurde 5h bei Raumtemp. gerührt, nochmals eine Spatelspitze Base zugesetzt, 1h unter Rückfluß und nochmals 1h bei Raumtemp. gerührt. Um die Ausfällung zu verstärken, wurde mit 75ml Wasser versetzt und über Nacht im Kühlschrank stehen gelassen. Der Niederschlag wurde abzentrifugiert, dreimal in der Zentrifuge mit jeweils 100ml Ethanol ausgewaschen und nachfolgend mit Ethanol erschöpfend extrahiert. Nach Trocknung i.Vak. über P_4O_{10} bei $120^{\circ}C$ betrug die Ausbeute 0,525g (68%). Das orangefarbene Produkt weist einen Schmelzbereich von $217-239^{\circ}C$ auf. Nachdem das Rohprodukt 24h in absol. Xylol gekocht worden war, lag der Schmelzbereich bei $224-254^{\circ}C$. Anschließend wurde das Polymere 24h in sied. absol. Xylol mit einer katalytischen Menge Jod behandelt. Das Produkt wurde 48h i.Vak. über Paraffin bei $130^{\circ}C$ getrocknet. Das orangefarbene Polymere zeigt - nach bei ca. $280^{\circ}C$ beginnender Verfärbung - bis $330^{\circ}C$ keinen Schmp.

Elektronenspektrum (KBr): 376, 475nm(S)

$(C_{28}H_{18}S)_n$	$(386,52)_n$	Ber. C 87,01	H 4,69	S 8,30
		Gef. C 86,29	H 4,75	S 8,25

2-Diethoxymethylfluoren (32):

Unter Zusatz einiger Molekularsieve (3A) wurden 19,4g(0,1mol) Fluoren-2-carbaldehyd^{53,54,55)} in einer Mischung von 100ml absol. Ethanol und 14,8g (0,1mol) ortho-Ameisensäuretriethylester suspendiert. Zu dieser Suspension wurden 0,15ml konz. HCl hinzugefügt. Beim Umschütteln entstand eine klare schwachgrüne Lösung. Die Lösung wurde drei Tage bei Raumtemp. stehengelassen, auf dem Wasserbad kurz aufgeköcht und nach Abkühlen im Eisbad bis zur schwach alkalischen Reaktion mit ethanolischer KOH versetzt. Von ausgefallenem Salz wurde abfiltriert und das

Lösungsmittelgemisch - aus Ethanol und bei der Reaktion entstandenem Ameisensäureethylester - im Wasserstrahlvacuum abgezogen. Bei einer Badtemp. von 210° C destillierte das Acetal bei einem Ölpumpenvacuum von 0,4Torr bei 152-154° C über. Die Ausbeute betrug 22,2g (83%). Das farblose Destillat erstarrte bei Raumtemp. zu einer weißen Substanz mit wachsartiger Konsistenz. Während bei Raumtemp. allmähliche Zersetzung unter Verflüssigung eintritt, ist das Acetal im Kühlschrank unbegrenzt haltbar.

MS : m/e : 268(8,1) ($C_{18}H_{20}O_2$) (M^+); 269 (1,9) ($M+1$)⁺; 224(17,0) ($M-C_2H_4$; -O)⁺; 223(62,3) ($M-C_2H_5O$)⁺; 195(34,9) ($M-C_2H_5O$; -C₂H₄)⁺; 194(31,1) ($M-C_2H_5O$; -C₂H₅)⁺; 179(12,1) ($M-C_2H_5O$; -C₂H₄; -O)⁺; 178 (6,0) ($M-2C_2H_5O$)⁺; 166(63,0) ($M-C(OC_2H_5)_2$)⁺; 165 (100) ($M-CH(OC_2H_5)_2$)⁺; 152(8,7) ($C_{12}H_8$)⁺; 139(7,9) ($C_{11}H_7$)⁺; 115(6,0) (C_9H_7)⁺; 83,0(15,1) ($M-C(OC_2H_5)_2$)²⁺; 82,5(17) ($M-CH(OC_2H_5)_2$)²⁺; 82,0(18,9) ($M-H$; -CH(OC₂H₅)₂)²⁺

NMR (CDCl₃) : δ = 1,1-1,3(t; 6 H, acetalische CH₃-Gruppen), 3,5-3,7 (m; 4 H, acetalische CH₂-Gruppen), 3,9 (s; 2 H, CH₂-Gruppe des Fluorensystems), 5,6 (s; 1 H, einsames H-Atom der Acetalgruppe), 7,2-7,8 ppm (m; 7 H, aromatische H-Atome des Fluorensystems)

$C_{18}H_{20}O_2$ (268,36) Ber. C 80,56 H 7,51
Gef. C 80,85 H 7,51

1,4-Phenylbis(methylidin-2-diethoxymethyl-9-fluoren) (33) :

Bei einer Badtemp. von 70° C wurden 16,1g(60mmol) 32 in 225ml einer 0,6molaren Lösung von Natriumethanolat in Ethanol gelöst und unter starkem Rühren 4,02g(30mmol) Terephthaldicarbaldehyd - gelöst in 40ml absol. DMSO - zugetropft. Nach Beendigung des Zutropfens wurde die Lösung 2h zum Rückfluß erhitzt. Ca. 20min nach Reaktionsbeginn begann ein gelber Niederschlag auszufallen. Zur Vervollständigung der Fällung wurde über Nacht im Kühlschrank stehen gelassen. Das gelbe Produkt wurde auf der Nutsche stark mit Ethanol ausgewaschen. Nach Trock-

nung i. Vak. über P_4O_{10} bei $120^{\circ}C$ betrug die Ausbeute 14,2g(74%). Das Rohprodukt zeigt einen Schmelzbereich von $144-155^{\circ}C$. Unter Zusatz einer katalytischen Menge Jod wurde 24h in absol. Benzol zum Rückfluß erhitzt. Der Substanzverlust betrug ca. 5%. Das Produkt erwies sich DC-einheitlich. Es schmilzt bei $186-190^{\circ}C$ (Tottoli).

Elektronenspektrum (DMF): 264(log ϵ = 4,76), 295(log ϵ = 4,21),
372nm(log ϵ = 4,43)

MS: m/e : 634(72) ($C_{44}H_{42}O_4$) (M^+); 635(35) ($M+1$)⁺; 589(46) ($M-OC_2H_5$)⁺; 588(76) ($M-H$; $-OC_2H_5$)⁺; 560(30) ($M-OC_2H_5$; $-C_2H_5$)⁺; 559(43) ($M-H$; $-OC_2H_5$; $-C_2H_5$)⁺; 515(27) ($M-2OC_2H_5$; $-C_2H_5$)⁺; 470(46) ($M-3OC_2H_5$; C_2H_5)⁺; 272(63) ($M-2OC_2H_5$)²⁺; 265(59) ($C_{21}H_{13}$)⁺; 264(100) ($C_{21}H_{12}$)⁺; 164(82) ($C_{13}H_8$)⁺

NMR ($CDCl_3$): δ = 1,06-1,35(m; 12 H, acetalische CH_3 -Gruppen), 3,34-3,80(m; 8 H, acetalische CH_2 -Gruppen), 7,20 - 7,92(m; 20 H, 18 aromatische H-Atome, 2 H-Atome der Methingruppen), 5,40 und 5,61ppm (2s; 2 H, einsame H-Atome der Acetalgruppen)

(DMSO-d₆): δ = 1,03-1,34(m; 12 H), 3,24-3,80(m; 8 H), 7,39-8,10(m; 20 H), 5,41, 5,43 und 5,61ppm(3s; 2 H)

Zuordnung wie oben

$C_{44}H_{42}O_4$ (634,82) Ber. C 83,25 H 6,67

Gef. C 82,98 H 6,86

1,4-Phenylbis(methylidin-9-fluoren-2-carbaldehyd) (34):

3g(4,73mmol) 33 wurden bei Raumtemp. in 500ml Eisessig suspendiert. Beim Erwärmen ging das Acetal allmählich in Lösung. Bei einer Innentemp. von $60^{\circ}C$ lag eine klare gelbe Lösung vor. Noch vor Erreichen des Rückflusses begann das hydrolysierte Produkt auszufallen. Um vollständige Hydrolyse sicherzustellen, wurde noch 3h zum Rückfluß erhitzt. Durch Zusatz von 100ml Wasser wurde die Fällung verstärkt. Das gelbe Produkt wurde abfiltriert und in der mit Stickstoff gespülten Trocken-

pistole i. Vak. über KOH bei 100^o C getrocknet. Die Ausbeute betrug 2,1g(91%). Im (unter Stickstoff) abgeschmolzenen Schmelzpunktsröhrchen ergab sich ein Schmelzbereich von 248-254^o C (Tottoli). Nach Umkristallisation aus DMF schmilzt die gelbe Substanz bei 259^o C.

Elektronenspektrum (DMF): 283(log ϵ = 4,67), 318(log ϵ = 4,56),
381nm(log ϵ = 4,44)

MS : m/e : 486 (48) (C₃₆H₂₂O₂) (M⁺); 487 (19) (M+1)⁺; 458 (26) (M-CO)⁺; 457 (16) (M-CHO)⁺; 430 (16) (M-2CO)⁺; 429 (33) (M-CO;-CHO)⁺; 428 (21) (M-2CHO)⁺; 427 (37) (M-H;-2CHO)⁺; 426 (45) (M-2H;-2CHO)⁺; 425 (22) (M-3H;-2CHO)⁺; 424 (28) (M-4H;-2CHO)⁺; 265 (32) (C₂₁H₁₃)⁺; 252(100) (C₂₀H₁₂)⁺; 243(7) (M²⁺); 229(12) (M-CO)²⁺; 228,5 (5) (M-CHO)²⁺; 215 (15) (M-2CO)²⁺; 214,5 (16) (M-CO;-CHO)²⁺; 214 (26) (M-2CHO)²⁺; 213,5 (38) (M-H;-2CHO)²⁺; 213 (63) (M-2H;-2CHO)²⁺; 212,5 (17) (M-3H;-2CHO)²⁺; 212 (27) (M-4H;-2CHO)²⁺; 165 (12) (C₁₃H₉)⁺

NMR (CDCl₃) : δ = 7,40 - 8,38 (m; 20 H, 18 aromatische H-Atome, 2 H-Atome der Methingruppen), 9,86 , 9,91 und 10,11ppm (3s; 2 aldehydische H-Atome)

(DMSO-d₆) : δ = 7,44 - 8,55 (m; 20 H), 9,82 , 9,91 und 10,09 ppm (3s; 2 H)

Zuordnung wie oben

C ₃₆ H ₂₂ O ₂ (486,58)	Ber. C 88,87 H 4,56
	Gef. C 88,98 H 4,59

1,4-Phenylbis(methylidin-2-styryl-9-fluoren) (35) :

0,9732g(2mmol) 34 wurden unter Rühren und Erwärmen in 40ml absol. DMF gelöst. Unter Durchleiten von trockenem Stickstoff wurden 2,1667g (5mmol) 2a in 30ml absol. DMF suspendiert, die Lösung des Dicarb-aldehyds zugesetzt und mit 30ml absol. DMF nachgespült. Bei Raumtemp. lag eine gelbe Suspension vor. Spatelweise wurde Lithiummethanolat als Base zugegeben. Die Ylidbildung zeigte sich durch eine orangene Verfärbung der Suspension, die nach ca. 5min in eine klare orangene Lösung

übergang. Unter fortgesetztem Durchleiten von trockenem Stickstoff wurde 5h bei Raumtemp. gerührt. Dabei trat eine geringe Niederschlagsbildung auf. Nach Zugabe einer weiteren Spatelspitze Base wurde 1h zum Rückfluß erhitzt - wobei sich die Lösung von Orange nach Dunkelgrün verfärbte und der geringe Niederschlag wieder in Lösung ging - und nochmals 1h bei Raumtemp. gerührt. Um überschüssige Base und ausgefallenes Salz abzutrennen, wurde die Lösung abfiltriert. Das Filtrat wurde mit 70ml Wasser versetzt und zur Vervollständigung der Fällung über Nacht im Kühlschrank stehen gelassen. Der gelbe Niederschlag wurde abzentrifugiert, dreimal mit je 100ml Ethanol in der Zentrifuge ausgewaschen und auf einer G3-Fritte abgenutscht. Bei der Trocknung i. Vak. über P_4O_{10} bei $80^{\circ}C$ trat teilweise Sinterung ein. Die Ausbeute betrug 1,2g(95%). Das Rohprodukt weist einen weiten Schmelzbereich von $92-210^{\circ}C$ auf. Zur Umlagerung von cis- in trans-Vinyleneinheiten wurde die Substanz 24h in absol. Benzol mit einer katalytischen Menge Jod zum Rückfluß erhitzt, wobei sich 1g Substanz in 50ml absol. Benzol vollständig löste. Nach ca. 20h begann das umgelagerte Produkt bereits in der Siedehitze auszufallen. Die hellgelbe Substanz schmilzt bei $249-251^{\circ}C$.

Elektronenspektrum (KBr) : 295 (S), (DMF): 298(log ϵ = 4,72),
 340 341nm(log ϵ = 4,96)
 409nm(S)

MS : m/e : 634 (89,0) ($C_{50}H_{34}$) (M^+); 635 (23,7) ($M+1$)⁺; 633 (100) ($M-H$)⁺; 317,0 (46,4) (M^{2+}); 316,5 (53,6) ($M-H$)²⁺

$C_{50}H_{34}$ (634,83) Ber. C 94,60 H 5,40
 Gef. C 94,32 H 5,69

1,4-Phenylbis [methylin-2-(2,5-dimethoxystyryl)-9-fluoren] (36):

Analog der Darstellung der Verb. 35 wurden 0,9732g(2mmol) 34 und 2,467g(5mmol) 2b umgesetzt. Nach Reaktionsende wurde die Lösung abfiltriert, zur Fällung mit 100ml Wasser versetzt und über Nacht im Kühlschrank stehen gelassen. Das gelbe Rohprodukt wurde auf der Fritte

sorgfältig mit Ethanol ausgewaschen. Nach Trocknung i. Vak. über P_4O_{10} bei $90^{\circ}C$ betrug die Rohausbeute 1,3g(87%). Der Schmelzbereich liegt zwischen 111 und $119^{\circ}C$. Das Rohprodukt weist bei der DC-Untersuchung 3 Fraktionen mit folgenden R_F -Werten auf: 1. 0,78, 2. 0,70 und 3. 0,61. Die Umlagerung wurde wie bei Verb. 35 beschrieben vorgenommen. Nach folgender Umkristallisation aus absol. Benzol weist das DC 2 Fraktionen auf, die der 1. und 2. des Rohprodukts entsprechen. Die Substanz wurde 7 Tage in sied. absol. Xylol mit einer katalytischen Menge Jod behandelt. In der Siedehitze wurde mit Petrolether ($40-80^{\circ}C$) angefällt, von einem zuerst ausfallenden braunen Niederschlag abdekantiert und nochmals mit Petrolether angefällt. Nach intensiver Trocknung i. Vak. über Paraffin bei $100^{\circ}C$ weist die gelbe Substanz einen Schmp von $119-120^{\circ}C$ auf. Das DC erweist sich einheitlich. Der R_F -Wert entspricht der 3. Fraktion des Rohprodukts.

Elektronenspektrum (KBr): 350nm, (DMF): 295(log ϵ = 4,67),
356nm(log ϵ = 4,87)

MS: m/e: 754 (100) ($C_{54}H_{42}O_4$) (M^+); 755 (59,6) ($M+1$)⁺; 377 (18,1) (M^{2+})

$C_{54}H_{42}O_4$ (754,93)	Ber.	C 85,92	H 5,61
	Gef.	C 85,83	H 5,74

1,4-Phenylendis [methylidin-2-(2-thienylvinyl)-9-fluoren] (37):

Analog der Darstellung der Verb. 35 wurden 0,9732g(2mmol) 34 mit 1,9746g(5mmol) 2d umgesetzt. Zur Fällung wurde nach Reaktionsende mit 100ml Wasser versetzt und über Nacht im Kühlschrank stehen gelassen. Auf der Fritte wurde sorgfältig mit Ethanol ausgewaschen. Nach Trocknung i. Vak. über P_4O_{10} bei $80^{\circ}C$, wobei das Produkt zusammensinterte, betrug die Ausbeute 1,2g(93%). Schmelzbereich: $87-116^{\circ}C$. Zur Umlagerung analog zu Verb. 35 wurde 1g Substanz in 50ml absol. Benzol gelöst. Das umgelagerte Produkt begann noch in der Siedehitze auszufallen. Es wurden 650mg zurückgewonnen. Schmelzbereich: $238-265^{\circ}C$.

Nach folgender Umkristallisation aus absol. Benzol schmilzt das gelbe, DC-einheitliche Produkt bei 278-280 ° C.

Elektronenspektrum (KBr): 301 (S), (DMF): 307(log ϵ =4,55),
347, 357nm(log ϵ =4,98)
430nm (S)

MS : m/e : 646 (100) ($C_{46}H_{30}S_2$) (M^+); 647 (52,6) ($M+1$)⁺; 648 (25,0) ($M+2$)⁺; 549 (5,0) ($M-H$; $-C_5H_4S$)⁺; 454 (10,6) ($M-2C_5H_4S$)⁺; 323,0 (18,6) (M^{2+}); 306,5 (3,8) ($M-HS$)²⁺; 306,0 (4,2) ($M-H_2S$)²⁺; 109 (3,6) (C_6H_5S)⁺; 97 (5,2) (C_5H_5S)⁺

$C_{46}H_{30}S_2$ (646,88)	Ber.	C	85,41	H	4,67	S	9,91
	Gef.	C	85,50	H	4,64	S	10,31

Poly(2-fluorenyl-9-ylidenmethylin-1,4-phenylenmethylin-2-fluorenyl-9-yliden-vinylen-1,4-phenylenvinylen) (38) :

Unter Erwärmen und Rühren wurden 1,4597g(3mmol) 34 und 2,3657g(3mmol) 5a * in 300ml absol. DMF gelöst. Bei einer Badtemp. von 60 ° C lag eine klare gelbe Lösung vor. Die Heizung wurde entfernt. Unter Durchleiten von trockenem Stickstoff und Rühren wurde Lithiummethanolat spatelweise eingetragen. Die Lösung färbte sich dunkelrot. Die Zugabe von Base wurde fortgesetzt, bis keine Farbbänderung mehr auftrat. Nach ca. 10min fiel ein orangefarbener Niederschlag aus. Unter dauerndem Durchleiten von Stickstoff wurde 5h bei Raumtemp. gerührt, nochmals eine Spatelspitze Base zugesetzt, 1h unter Rückfluß und danach 1h bei Raumtemp. gerührt. Zur Verstärkung der Fällung wurden 200ml Wasser zugesetzt und über Nacht im Kühlschrank stehen gelassen. Der Niederschlag wurde abzentrifugiert, dreimal in der Zentrifuge mit jeweils 100ml Ethanol ausgewaschen und erschöpfend mit Ethanol extrahiert. Nach Trocknung i.Vak. über P_4O_{10} bei 100 ° C betrug die Ausbeute 1,4g(84%). Schmelzbereich: 244-266 ° C. Das gelborangene Produkt wurde 24h in absol. Xylol unter Rückfluß gekocht. Schmelzbereich: 265-276 ° C. Zur Umlagerung von cis- in trans-Vinyleneinheiten wurde das Polymere 24h in sied. absol. Xylol mit einer katalytischen Menge Jod behandelt. Schmelzbereich: 289-294 ° C.

Elektronenspektrum (KBr): 367nm

$(C_{44}H_{28})_n$ (556, 71)_n Ber. C 94, 93 H 5, 07
Gef. C 93, 85 H 5, 34

Poly [2-fluorenyl-9-ylidenmethylin-1, 4-phenylenmethylin-2-fluorenyl-9-yliden-vinyl-1, 4-(2, 5-dimethoxyphenylen)vinyl] (39):

Wie beim Polymeren 38 beschrieben, wurden 1,4597g(3mmol) 34 und 2,2791g(3mmol) 5b umgesetzt und aufgearbeitet. Nach erschöpfender Extraktion mit Ethanol und nachfolgender Trocknung i. Vak. über P_4O_{10} bei 100° C betrug die Ausbeute 1,25g(68%). Das ockerfarbene Produkt weist einen Schmelzbereich von 222-239° C auf. Wie beim Polymeren 38 wurde das Rohprodukt mit absol. Xylol behandelt. Schmelzbereich: 238-254° C. Nach der beim Polymeren 38 beschriebenen Umlagerung trat bei ca. 273° C beginnende Erweichung und Verfärbung auf. Bei 290° C lag vollständige Schmelze vor.

Elektronenspektrum (KBr): 377 , 386nm

$(C_{46}H_{32}O_2)_n$ (616, 77)_n Ber. C 89, 58 H 5, 23
Gef. C 86, 21 H 5, 27

Poly(2, 5-thiophendiylvinyl-2-fluorenyl-9-ylidenmethylin-1, 4-phenylenmethylin-2-fluorenyl-9-yliden-vinyl) (40) :

1,4597g(3mmol) 34 und 2,1170g (3mmol) 5c wurden wie beim Polymeren 38 beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet. Nach erschöpfender Extraktion mit Ethanol und folgender Trocknung i. Vak. über P_4O_{10} bei 100° C lag das dunkelrote Produkt in einer Ausbeute von 1,25g(74%) vor. Schmelzbereich: 220-231° C. Nach der beim Polymeren 38 beschriebenen Behandlung mit absol. Xylol trat nach bei 280° C beginnender Erweichung ab ca. 300° C Verfärbung auf. Bei 310° C lag vollständige Schmelze vor. Nach der wiederum beim Polymeren 38 beschriebenen Umlagerung wurde nach bei ca. 300° C beginnender Verfärbung bis 330° C kein Schmp festgestellt.

Elektronenspektrum (KBr) : 372nm

$(C_{42}H_{26}S)_n$ (562, 74)_n Ber. C 89,65 H 4,66 S 5,70
Gef. C 83,34 H 5,03 S 6,84

2,5-Thiophendiylbis(methylidin-2-diethoxymethyl-9-fluoren) (41):

Bei einer Badtemp. von 70° C wurden 16,1g(60mmol) 32 in 225ml einer frisch hergestellten Lösung von ca. 0,6mol Natriumethanolat in 1l Ethanol gelöst. Unter starkem Rühren wurde eine Lösung von 4,2g(30mmol) 2,5-Thiophendicarbaldehyd in 40ml DMSO zugetropft. Ca. 20min nach Reaktionsbeginn schied sich ein dunkelroter sirupöser Niederschlag aus. Die Lösung wurde 2h zum Rückfluß erhitzt. Zur Vervollständigung der Fällung wurde das Volumen nach Abkühlen auf Raumtemp. durch Zusatz von Wasser verdreifacht und über Nacht im Kühlschrank stehen gelassen. Vom Niederschlag wurde abdekantiert und die dunkelrote Substanz in Aceton aufgenommen. Bei Raumtemp. wurde die Lösung eingengt, bis ein ziegelroter Niederschlag ausfiel. Der Niederschlag wurde abfiltriert und aus Petrolether (40-80° C) umkristallisiert. Die Ausbeute des analysenreinen Produkts betrug 13,5g(70%). Schmp: 113° C (Tottoli).

Elektronenspektrum (DMF): 264(log ε =4,70), 294(S) (log ε =4,36),
453nm(log ε =4,52)

MS : m/e : 640 (100) $(C_{42}H_{40}O_4S)^+$; 641 (48) $(M+1)^+$; 595 (12) $(M-OC_2H_5)^+$; 566 (5) $(M-OC_2H_5-C_2H_5)^+$; 565 (8) $(M-OC_2H_5-C_2H_5-H)^+$; 550 (4) $(M-2OC_2H_5)^+$; 549 (7) $(M-2OC_2H_5-H)^+$; 521 (11) $(M-2OC_2H_5-C_2H_5)^+$; 493 (8) $(M-OC_2H_5-C(OC_2H_5)_2)^+$; 492 (10) $(M-OC_2H_5-CH(OC_2H_5)_2)^+$; 477 (27) $(M-3OC_2H_5-C_2H_4)^+$; 402 (12) $(M-2CH(OC_2H_5)_2-S)^+$; 401 (11) $(M-2CH(OC_2H_5)_2-HS)^+$; 400 (8) $(M-2CH(OC_2H_5)_2-H_2S)^+$; 275 (40) $(M-2OC_2H_5)^{2+}$; 271 (15) $(C_{19}H_{11}S)^+$; 164 (12) $(C_{13}H_8)^+$; 45 (31) $(C_2H_5O)^+$; 44 (30) $(C_2H_4O)^+$

NMR (CDCl₃) : δ = 1,10-1,36 (m; 12 H, acetalische CH₃-Gruppen),
3,40-3,80(m; 8 H, acetalische CH₂-Gruppen), 7,28-7,90 (m; 18 H, 16 aro-

matische bzw. heteroaromatische H-Atome, 2 H-Atome der Methin-
gruppen), 5,54 und 5,60ppm (2s; 2 einsame acetalische H-Atome)

(DMF-d7) : σ =1,03-1,30 (m; 12 H), 3,40-3,68 (m; 8 H),

7,34 - 8,60(m; 18 H), 5,53 , 5,56 und 5,61ppm(3s; 2 H)

Zuordnung wie oben

$C_{42}H_{40}O_4S$ (640,85)	Ber. C	78,72	H 6,29	S 5,00
	Gef. C	78,51	H 6,16	S 4,95

2,5-Thiophendiylbis(methylidin-9-fluoren-2-carbaldehyd) (42):

Bei Raumtemp. wurden 5,3g(8,27mmol) 41 in 500ml Eisessig suspen-
diert. Beim Erwärmen bildete sich eine klare dunkelrote Lösung. Die
Lösung wurde 2h zum Rückfluß erhitzt und binnen einer weiteren Stunde
mit 400ml Wasser versetzt. Es trat eine starke Fällung auf. Zur Ver-
vollständigung der Fällung wurde ca. 10h bei Raumtemp. stehen gelassen.
Die Substanz wurde abfiltriert und in der mit Stickstoff gespülten
Trockenpistole i. Vak. über KOH bei 100°C getrocknet. Die Ausbeute be-
trug 3,9g(96%). Im (unter Stickstoff) abgeschmolzenen Schmelzpunkts-
röhrchen schmilzt die rote Substanz bei 204-212°C (Tottoli). Das Produkt
wurde 24h in absol. Benzol erhitzt, wodurch ein weiterer Reinigungseffekt
erreicht wurde. Schmp: 210-212°C.

Elektronenspektrum (DMF): 291(log ϵ =4,55), 315(S) (log ϵ =4,38),
464nm(log ϵ =4,40)

MS : m/e : 492 (100) ($C_{34}H_{20}O_2S$) (M^+); 493 (37,0) ($M+1$)⁺; 494 (11,2)
($M+2$)⁺; 464 (11,1) ($M-CO$)⁺; 463 (10,0) ($M-CHO$)⁺; 435 (9,2) ($M-CHO$;
-CO)⁺; 434 (8,4) ($M-2CHO$)⁺; 433 (11,8) ($M-H$; -2CHO)⁺; 432 (12,4)
($M-2H$; -2CHO)⁺; 402 (26,2) ($M-2CHO$; -S)⁺; 401 (32,1) ($M-2CHO$; -HS)⁺;
400 (30,7) ($M-2CHO$; -H₂S)⁺; 246 (4,8) (M^{2+}); 217 (12,3) ($M-2CHO$)²⁺;
216,5 (12,6) ($M-H$; -2CHO)²⁺; 216 (18,5) ($M-2H$; -2CHO)²⁺; 201 (11,5)
($M-2CHO$; -S)²⁺; 200,5 (11,9) ($M-2CHO$; -HS)²⁺; 200 (26,2) ($M-2CHO$;
-H₂S)²⁺; 271 (8,9) ($C_{19}H_{11}S$)⁺; 258 (15,3) ($C_{18}H_{10}S$)⁺; 164(5) ($C_{13}H_8$)⁺

NMR (CDCl_3) : δ = 7,24-8,36 (m; 18 H, 16 aromatische bzw. heteroaromatische H-Atome, 2 H-Atome der Methingruppen), 9,85 , 9,91 und 10,12ppm (3s; 2 aldehydische H-Atome)

(DMSO-d6) : δ = 7,32-8,88 (m;18 H), 9,96 , 10,01 und 10,06ppm (3s; 2 H)

Zuordnung wie oben

$\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}$ (492,60)	Ber. C 82,90 H 4,09 S 6,51
	Gef. C 82,97 H 4,31 S 6,31

2,5-Thiophendiylbis(methylidin-2-styryl-9-fluoren) (43):

Analog der Synthese der Verb. 35 wurden 0,9852g(2mmol) 42 und 2,1667g (5mmol) 2a in 100ml absol. DMF suspendiert und umgesetzt. Um entstandene Salze und überschüssige Base weitgehendst zu entfernen, wurde nach Reaktionsende abfiltriert. Das Filtrat wurde mit 100ml Wasser versetzt, wobei starke Fällung auftrat, und über Nacht im Kühlschrank stehen gelassen. Der rote Niederschlag wurde abzentrifugiert, dreimal in der Zentrifuge mit jeweils 100ml Ethanol ausgewaschen und anschließend i.Vak. über $\text{P}_{4/10}\text{O}_{10}$ bei 80°C getrocknet. Ausbeute: 1g(78%). Schmelzbereich: $86-105^\circ\text{C}$. Zur Umlagerung von cis- in trans-Vinyleneinheiten wurde das Produkt 24h in sied. absol. Xylol mit einer katalytischen Menge Jod behandelt. Die rote Substanz schmilzt bei $196-200^\circ\text{C}$.

Elektronenspektrum (KBr): 331,	(DMF): 336(log ϵ =4,91),
470nm	456nm(log ϵ =4,44)

MS : m/e : 640 (100) ($\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{S}$) (M^+); 641 (52,8) ($\text{M}+1$)⁺; 642 (17,9) ($\text{M}+2$)⁺; 320 (12,3) (M^{2+})

$\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{S}$ (640,85)	Ber. C 89,96 H 5,03 S 5,00
	Gef. C 89,59 H 5,02 S 5,29

2,5-Thiophendiylbis [methylidin-2-(2,5-dimethoxystyryl)-9-fluoren] (44):

Analog der Synthese der Verb. 35 wurden 0,9852g(2mmol) 42 und 2,4670g (5mmol) 2b umgesetzt und aufgearbeitet. Nach Trocknung i.Vak. über

P_4O_{10} bei $70^{\circ}C$ lag das rote Rohprodukt in einer Ausbeute von 1,2g (79%) vor. Schmelzbereich : $93-103^{\circ}C$. Das DC (s. Verb. 20) zeigt 3 dicht beieinanderliegende Fraktionen, gefolgt von einer 4. weit zurückliegenden. Durch Trockensäulenchromatographie (s. Verb. 13) wurden die ersten 3 - auf der Säule nicht auftrennenden Fraktionen - von der 4. befreit. Die bei Verb. 43 beschriebene Jodbehandlung führte zu keiner vollständigen Umlagerung. Das DC wies weiterhin 3 dicht beieinanderliegende Fraktionen auf. Das Gemisch wurde nochmals und zwar 7 Tage der Umlagerung unterzogen. In der Siedehitze wurde bis zur bleibenden Fällung mit Petrolether ($40-80^{\circ}C$) versetzt. Der Niederschlag wurde auf der Fritte mit wenig Xylol ausgewaschen. Das DC erwies jetzt Einheitlichkeit. Der R_F -Wert entspricht dem der 3. Fraktion des Rohprodukts. Die rote Substanz schmilzt bei $137^{\circ}C$.

Elektronenspektrum (KBr) : 349,	(DMF) : 304(log ϵ = 4, 70)
(einheitliches Produkt) 495nm	357(log ϵ = 4, 82)
	451nm(log ϵ = 4, 47)
(Gemisch aus 3 Fraktionen)	(DMF) : 302(log ϵ = 4, 66)
	354(log ϵ = 4, 71)
	454nm(log ϵ = 4, 48)

MS : m/e : 760 (100) ($C_{52}H_{40}O_4S$) (M^+); 761 (59, 8) ($M+1$)⁺; 762 (22, 1) ($M+2$)⁺; 380 (14, 5) (M^{2+}); 337 (5, 0) ($M-2COCH_3$)²⁺

$C_{52}H_{40}O_4S$ (760, 96)	Ber. C 82, 08 H 5, 30 S 4, 21
	Gef. C 81, 94 H 5, 52 S 4, 20

2, 5-Thiophendiylbis [methyldin-2-(2-thienylvinyl)-9-fluoren] (45) :

Analog der Synthese der Verb. 35 wurden 0,9852g(5mmol) 42 und 1,9746g(5mmol) 2d umgesetzt und aufgearbeitet. Nach Trocknung i. Vak. über P_4O_{10} bei $70^{\circ}C$ betrug die Ausbeute 1,2g(92%). Das gelbe Rohprodukt weist einen Schmelzbereich von $88-100^{\circ}C$ auf. Die Umlagerung erfolgte wie bei Verb. 43 beschrieben. Folgende Umkristallisation aus absol. Benzol ergab Analysenreinheit. Schmelzbereich : $178-190^{\circ}C$

Elektronenspektrum (KBr) : 350, 475nm	
(Endprodukt)	(DMF): 357(log ϵ = 4, 92), 458nm(log ϵ = 4, 49),
(Rohprodukt)	(DMF): 350(log ϵ = 4, 72), 455nm(log ϵ = 4, 48)

MS : m/e : 652 (100) ($C_{44}H_{28}S_3$) (M^+); 653 (51,1) ($M+1$)⁺; 654 (26,6) ($M+2$)⁺; 326 (47,4) (M^{2+}); 310 (4,3) ($M-S$)²⁺; 309 (11,7) ($M-H_2S$)²⁺; 308 (13,3) ($M-2H$; $-H_2S$)²⁺; 271 (14,5) ($C_{19}H_{11}S$)⁺; 109 (6,0) (C_6H_5S)⁺; 97 (10,1) (C_5H_5S)⁺

$C_{44}H_{28}S_3$ (652,91) Ber. C 80,94 H 4,32 S 14,73

Gef. C 80,65 H 4,58 S 14,68

Poly(2,5-thiophendiylmethyldin-2-fluorenyl-9-yliden-vinyl-1,4-phenyl-
lenvinyl-2-fluorenyl-9-yliden-methyldin) (46) :

Unter Erwärmen und Rühren wurden 1,4597g(3mmol) 42 in 40ml absol. DMF gelöst. 2,0989g(3mmol) 5a wurden in 30ml absol. Ethanol suspendiert, die Lösung des Dicarbaldehyds zugesetzt und mit 30ml absol. DMF nachgespült. Unter Durchleiten von trockenem Stickstoff und Rühren wurde Lithiummethanolat spatelweise eingetragen. Die dunkelrote Suspension färbte sich braun. Die Zugabe von Base wurde fortgesetzt, bis keine Farb-reaktion mehr auftrat. Kurzzeitig trat vollständige Lösung auf, der die Aus-fällung eines rotbraunen Niederschlags folgte. Es wurde 5h bei Raumtemp. gerührt, nochmals eine Spatelspitze Base eingetragen, 1h unter Rückfluß - weitgehende Auflösung des Niederschlags - und danach nochmals 1h bei Raumtemp. gerührt. Zur Vervollständigung der Fällung wurde mit 50ml Wasser versetzt und über Nacht im Kühlschrank stehen gelassen. Der rote Niederschlag wurde abzentrifugiert, dreimal in der Zentrifuge mit jeweils 100ml Ethanol ausgewaschen und anschließend erschöpfend mit Ethanol ex-trahiert. Nach Trocknung i. Vak. über P_4O_{10} bei 120°C betrug die Aus-beute 1,2g(71%). Schmelzbereich : 198-214°C. Das rote Polymere wurde 24h in absol. Xylol gekocht. Schmelzbereich : 241-249°C. Zur Umlager-ung von cis-in trans-Vinyleneinheiten wurde die Substanz 24h in absol. Xylol mit einer katalytischen Menge Jod behandelt. Nach bei ca. 280°C beginnender Verfärbung tritt bis 330°C kein Schmp auf.

Elektronenspektrum (KBr) : 374, 475nm

$(C_{42}H_{26}S)_n$ (562,74)_n Ber. C 89,65 H 4,66 S 5,70

Gef. C 86,94 H 4,86 S 5,78

Poly [2, 5-thiophendiylmethyldin-2-fluorenyl-9-yliden-vinyl-1, 4-(2, 5-dimethoxyphenyl)vinyl-2-fluorenyl-9-yliden-methyldin)] (47) :

Analog der Synthese des Polymeren 46 wurden 1,4597g(3mmol) 42 und 2,2791g(3mmol) 5b umgesetzt und aufgearbeitet. Nach der erschöpfenden Extraktion mit Ethanol und der folgenden Trocknung i. Vak. über P_4O_{10} bei $120^{\circ}C$ lag das hellrote Produkt in einer Ausbeute von 1,7g(91%) vor. Schmelzbereich : $212-233^{\circ}C$. Die Substanz wurde wie beim Polymeren 46 beschrieben mit absol. Xylol behandelt. Schmelzbereich : $238-254^{\circ}C$. Nach der Umlagerung, analog der des Polymeren 46, lag der Schmelzbereich bei $254-262^{\circ}C$.

Elektronenspektrum (KBr) : 480, 525(S), 610nm(S)

$(C_{44}H_{30}O_2S)_n$ (622, 79)_n Ber. C 84,86 H 4,86 S 5,15
Gef. C 82,41 H 4,97 S 5,01

Poly(2, 5-thiophendiylmethyldin-2-fluorenyl-9-yliden-vinyl-2, 5-thiophendiylvinyl-2-fluorenyl-9-yliden-methyldin) (48) :

Wie beim Polymeren 46 beschrieben wurden 0,9852g(2mmol) 42 und 1,4113g(2mmol) 5c umgesetzt und aufgearbeitet. Nach erschöpfender Extraktion mit Ethanol und folgender Trocknung i. Vak. über P_4O_{10} bei $120^{\circ}C$ lag das rote Produkt in einer Ausbeute von 0,82g(72%) vor. Schmelzbereich : $214-230^{\circ}C$. Die Substanz wurde wie beim Polymeren 46 beschrieben mit absol. Xylol behandelt. Schmelzbereich : $225-249^{\circ}C$. Nach der Umlagerung (s. Polymeres 46) konnte nach bei ca. $300^{\circ}C$ auftretender Verfärbung bis $330^{\circ}C$ kein Schmelzpunkt ermittelt werden.

Elektronenspektrum (KBr) : 390, 485nm

$(C_{40}H_{24}S_2)_n$ (568, 77)_n Ber. C 84,47 H 4,25 S 11,28
Gef. C 79,53 H 4,27 S 10,77

1,4-Pheylenbis(methylidin-2-brom-9-fluoren) (49) :

Bei einer Badtemp. von 80°C wurden 7,35g(30mmol) 2-Bromfluoren⁵⁶⁾ in 150ml einer frisch hergestellten Lösung von ca. 0,6mol Natriumethanolat in 1l Ethanol gelöst. Unter Rühren wurden 2,01g(15mmol) Terephthaldicarbaldehyd, gelöst in 20ml absol DMSO und 20ml absol. Ethanol, zugetropft. Nach kurzer Zeit trat ein hellgelber Niederschlag auf. Es wurde 2h unter Rückfluß und danach 2h bei Raumtemp. gerührt. Zur Vervollständigung der Fällung wurde über Nacht im Kühlschrank stehen gelassen. Der gelbe Niederschlag wurde auf der Fritte sorgfältig mit Ethanol ausgewaschen und i. Vak. über P₄O₁₀ bei 120°C getrocknet. Rohausbeute : 8,5g(96%), Nach dreimaliger Umkristallisation aus Benzol/Ethanol betrug die Ausbeute 5,3g(60%). Das hellgelbe Produkt schmilzt bei 213-216°C.

Elektronenspektrum (KBr) : 382nm, (DMF) : 295(log ε = 4,30)
372nm(log ε = 4,44)

MS : m/e : 586 (C₃₄H₂₀Br₂) (37,5) (M⁺); 588(70,3)(M+2)⁺; 590(39,6)(M+4)⁺; 507 (4,8) (M-Br)⁺; 506 (6,3) (M-H; -Br)⁺; 428 (50,2)(M-2Br)⁺; 427 (87,5) (M-H; -2Br)⁺; 426 (100) (M-2H; -2Br)⁺; 425 (45,3) (M-3H; -2Br)⁺; 424 (60,9) (M-4H; -2Br)⁺; 214,0 (25,1) (M-2Br)²⁺; 213,5 (52,7) (M-H; -2Br)²⁺; 213,0 (81,2) (M-2H; -2Br)²⁺; 212,5 (19,5) (M-3H; -2Br)²⁺; 212,0 (32,5) (M-4H; -2Br)²⁺

C₃₄H₂₀Br₂ (588,36) Ber. C 69,41 H 3,43 Br 27,16
Gef. C 69,41 H 3,45 Br 27,29

1,4-Phenylenbis(methylidin-2-brom-9-fluoren) • 2TCNQ (50) :

294,2mg(0,5mmol) 49 und 204,2mg(1mmol) Tetracyanochinodimethan wurden jeweils in der Siedehitze in absol. Benzol gelöst, die Lösungen vereinigt und das Benzol bis zur bleibenden Fällung abgezogen. Der schwarze Niederschlag wurde abfiltriert und i. Vak. über Paraffin bei 100°C getrocknet. Ausbeute : 365mg(73%).

Elektronenspektrum (KBr) : 600nm Schmelzpunkt : 264^o C

$C_{58}H_{28}Br_2N_8$ (996,74)	Ber.	C	69,98	H	2,83	Br	16,03	N	11,24
	Gef.	C	69,45	H	2,78	Br	17,61	N	11,04

1,4-Phenylenebis(methylidin-9-fluoren) · 2TCNQ (51) :

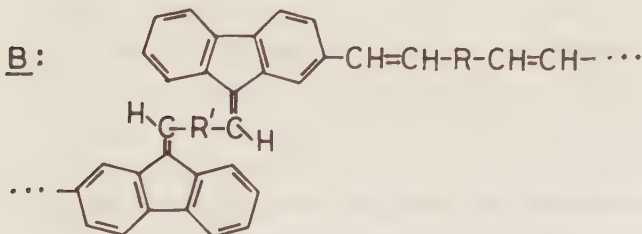
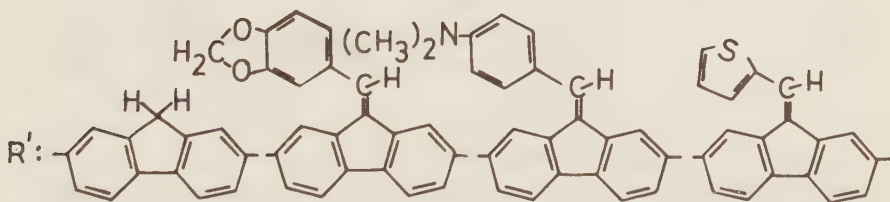
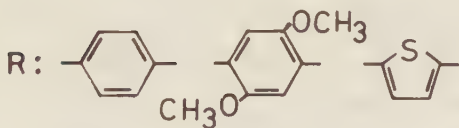
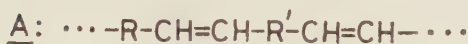
215,3mg(0,5mmol) 1,4-Phenylbis(methylidin-9-fluoren) und 204,2mg (1mmol) TCNQ wurden analog der Verb. 50 umgesetzt. Ausbeute:290mg (69%). Farbe: schwarzbraun.

Elektronenspektrum (KBr) : 555nm Schmelzpunkt: 274-276° C.

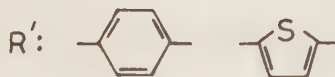
$C_{58}H_{30}N_8$ (838, 94)	Ber.	C 83,04	H 3,60	N 13,36
	Gef.	C 82,65	H 3,67	N 13,22

5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden polykonjugierte Arylen- bzw. Heteroarylenvinylene vom Typ A und B



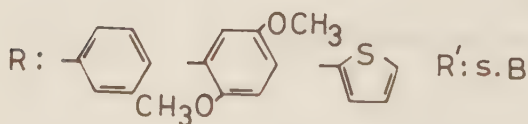
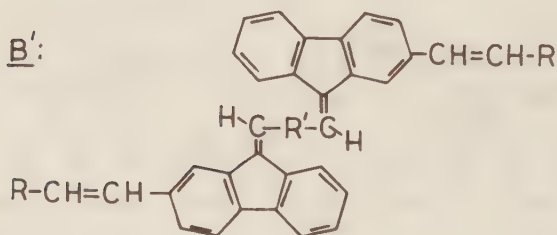
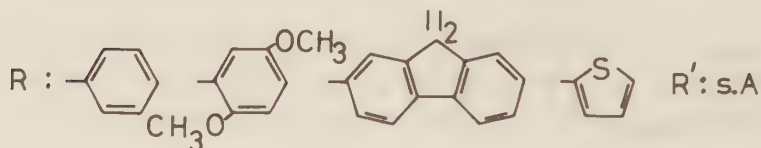
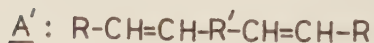
R: s. A



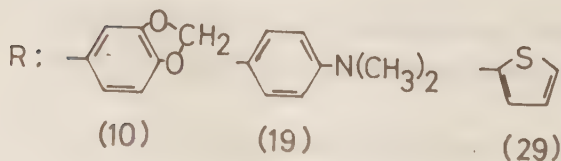
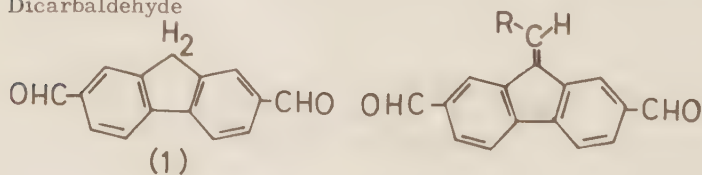
mit dem Ziel, den Einfluß der variierten 9-Substitution des Fluorensystems auf die physikalischen Eigenschaften dieser Systeme zu studieren, dargestellt.

Primär zur Sicherung der Struktur der Polymeren sowie um die Syn-

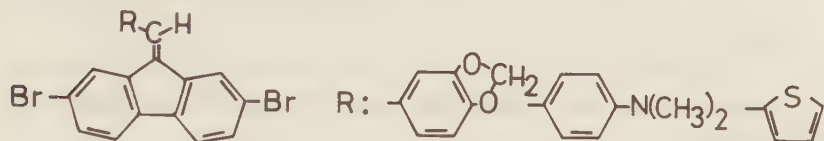
thesebedingungen polymerer Vinylene zu ermitteln, wurden folgende Oligomere des Typs A' und B' dargestellt :



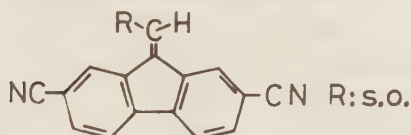
Zur Synthese dieser Polymeren und Oligomeren wurden die folgenden Dicarbaldehyde



benötigt. Die Synthese von 1 war bereits in der vorangegangenen Diplomarbeit³³⁾ gelungen. Die Synthese der Dicarbaldehyde 10, 19 und 29 gelang analog zu 1 durch Reduktion der aus den entsprechenden Dibromverbindungen

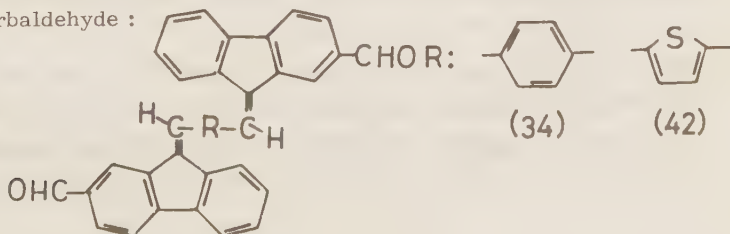


hergestellten Dicarbonitrile :

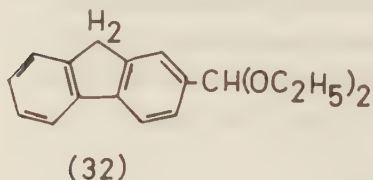


Während die z. T. literaturbekannte Darstellung der Dibromverbindungen relativ problemlos vonstatten ging, gestaltete sich die unter Schmelzbedingungen vorzunehmende Synthese der Dicarbonitrile äußerst kompliziert. Durch zahlreiche Optimierungsmaßnahmen konnten diese Schwierigkeiten überwunden werden. In der Reihe der Dicarbaldehyde traten speziell bei der Synthese von 29 Komplikationen auf. Das bei der Reduktion der Dicarbonitrile als Katalysator eingesetzte Raney-Nickel katalysiert unangenehmerweise auch die Zersetzung des Thiophensystems. Optimierungsmaßnahmen, die eine drastische Verkürzung der Reaktionszeit und damit der Dauer des Kontakts von Katalysator und Thiophensystem erlaubten, führten zum Erfolg.

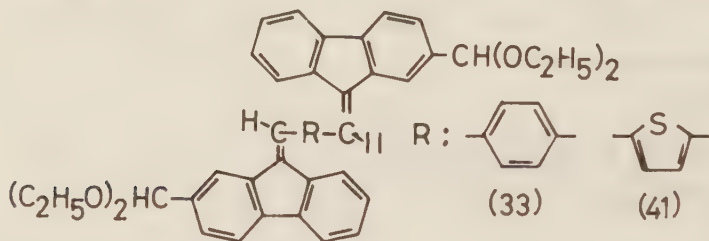
Die zur Realisierung Oligomerer und Polymerer des zweiten Typs benötigten Dicarbaldehyde :



wurden durch Kondensation von



mit Terephthaldicarbaldehyd respektive 2,5-Thiophendicarbaldehyd zu den Acetalen



und deren anschließende saure Hydrolyse dargestellt.

Die Synthese der oligomeren und polymeren Vinylene wurde durch Wittigreaktion der Dicarbaldehyde mit Mono-bzw. Bis-Wittigsalzen vollzogen. Als Lösungsmittel bewährte sich allgemein ein Gemisch aus DMF und Ethanol. Allerdings konnte bei der Darstellung der polymeren 2-Fluorenyl-9-ylidene, deren Fluoreneinheiten über das Benzolsystem verknüpft sind, aufgrund der geringen Löslichkeit des Dicarbaldehyds 33, der sogar ohne nennenswerte Verluste aus DMF umkristallisiert werden kann, als Lösungsmittel statt des oben erwähnten Gemisches nur DMF verwendet werden.

Lithiummethanolat erwies sich als geeignete Basenkomponente.

Das bei der Wittigreaktion anfallende Gemisch von cis- und trans-Vynilenen wurde durch Jodbehandlung zu trans-Vynilenen isomerisiert. Speziell im Falle der Oligomeren konnten Umlagerungseffekte anhand der IR- und Elektronenspektroskopie bestätigt werden.

Die Struktur der oligomeren Vinylene wie auch der Ausgangsverbindungen wurde durch quantitative Elementaranalysen, IR-, Elektronen- und Massenspektroskopie bestätigt. Während bei den Oligomeren aufgrund der geringen

Löslichkeit in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln wie auch in Schwefelsäure die Anwendung der NMR-Spektroskopie stark beschränkt ist, leistet sie wertvolle Beiträge zur Strukturaufklärung der Ausgangsverbindungen (Acetale, Dicarbonitrile, Dicarbaldehyde).

Die quantitativen Elementaranalysen der teilweise schwer verbrennbaren Polymeren zeigen mitunter Abweichungen von den berechneten Werten, die allerdings den typischen Bereich polymerer Vinylene nicht überschreiten. Die grosse Ähnlichkeit bzw. Übereinstimmung der IR-Spektren der Polymeren mit denen der entsprechenden Oligomeren bestätigt die Struktur der Polymeren.

Die physikalischen Eigenschaften der Fluorenylvinylene werden durch 9-Substitution des Fluorens mit aromatischen bzw. heteroaromatischen Systemen teilweise stark beeinflusst.

Die unter Luftatmosphäre durchgeführte thermogravimetrische Analyse der 2,7-Fluorenylvinylene, deren Fluoreneinheiten noch die freie Methylengruppe in Position 9 aufweisen, ergab Thermostabilität bis ca. 200°C. Oberhalb dieser Temperatur beginnt ein exothermer, an der Methylengruppe einsetzender, oxidativer und vollständiger Abbau. Die polymeren 9-substituierten 2,7-Fluorenylvinylene wie auch die polymeren 2-Fluorenyl-9-ylidene, deren Fluoreneinheiten über das Benzol- bzw. Thiophensystem verknüpft sind, zeigen allgemein höhere Gewichts-konstanz, die bei einigen Polymeren sogar 330°C erreicht. Der thermische Abbau dieser Systeme verläuft generell endotherm, was darauf hindeutet, daß der Abbau, durch aus der 9-Substitution des Fluorens resultierender Spannung begünstigt, über Crack-Prozesse verläuft. Einige der polymeren 2-Fluorenyl-9-ylidene weisen Erweichungsbereiche unterhalb 300°C auf. Die thermogravimetrischen Daten zeigen allerdings, daß diese Erweichungsbereiche bereits im Gebiet des thermischen Abbaus liegen.

Die untersuchten elektrischen Dunkelleitfähigkeiten der verschiedenen polymeren und oligomeren Vinylene ließen eine für organisch-chemische Halbleiter charakteristische Temperaturabhängigkeit erkennen. Dies er-

laubte, mit Hilfe der linearisierten Beziehung :

$$\log \sigma_T = \log \sigma_o - \log e \frac{E_A}{2kT}$$

die charakteristischen Größen σ_{298K} , σ_o und E_A zu ermitteln.

Die Messungen der elektrischen Dunkelleitfähigkeiten erfolgten in der von J. Danhäuser und G. Manecke beschriebenen standardisierten Meßzelle. Die polymeren Fluorenylvinylene, die als Kettenglied das Thiophensystem enthalten, weisen generell die höchsten Leitfähigkeiten und die niedrigsten Aktivierungsenergien auf. Die 9-Substitution bewirkt bei den polymeren 9-(3,4-Methylenedioxybenzyliden)-2,7-fluorenylvinylene, im Vergleich mit den polymeren 2,7-Fluorenylvinylene mit freier Methylengruppe des Fluorensystems, eine Abnahme der Leitfähigkeit, während der Vergleich der polymeren 9-(4-N,N-Dimethylaminobenzyliden)-2,7-fluorenylvinylene mit den entsprechenden polymeren 2,7-Fluorenylvinylene je nach Kettenglied (Benzol-, 2,5-Dimethoxybenzol-, Thiophensystem) variierende Ergebnisse zeitigt. Die Werte des polymeren 9-(2-Thienylmethyl)-2,7-fluorenylvinylens mit p-Phenyl-Kettenglied übertreffen überraschenderweise sogar die der Polymeren der oben erwähnten Systeme, in denen die Phenyleneinheit durch das Thiophensystem ersetzt ist. Mit 0,49eV weist es die niedrigste Aktivierungsenergie aller in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen bzw. Polymeren auf.

Die polymeren 2-Fluorenyl-9-ylidene, deren Fluorensysteme über Benzol-systeme verknüpft sind, weisen mehr oder weniger Isolatoreigenschaften auf, während aus der Verknüpfung über das Thiophensystem beim Polymeren, dessen Fluoreneinheiten in Position 2 über Vinylbrücken wiederum mit Thiophensystemen verknüpft sind, mit $\sigma_{298K} = 2,1 \cdot 10^{-11} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ die höchste spezifische elektrische Dunkelleitfähigkeit aller in dieser Arbeit dargestellten Polymeren resultiert.

Diese beschriebenen Effekte könnten auf unterschiedliche sterische Hinderung zwischen dem Fluorensystem und dem jeweils variierten aromatischen bzw. heteroaromatischen Substituenten in Position 9 des Fluorens sowie auf durch das Volumen dieser Substituenten verursachte Verringerung der

Festkörperordnung zurückgeführt werden.

Aus der Röntgenstrukturanalyse des 2,7-Dibrom-9-(4-N,N-Dimethylamino-benzyliden)fluorens ist zu ersehen, daß aufgrund eines Winkels von $48,5^\circ$ zwischen den Ebenen des Fluoren- und Benzolsystems keine optimale Überlappung der π -Orbitale der beiden Systeme resultieren kann.

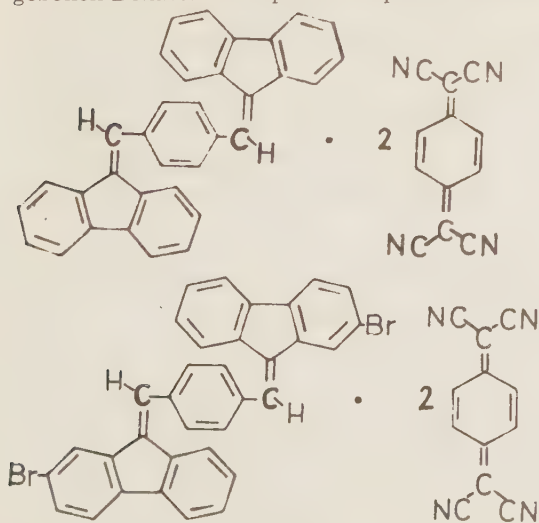
Die Daten der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der entsprechenden Dicarbaldehyde sowie Dreiding-Modelle dieser Substanzen deuten eine Abnahme der durch 9-Substitution verursachten sterischen Hinderung in der Reihe 3,4-Methylenedioxy-benzyliden, 4-N,N-Dimethylaminobenzyliden und 2-Thienylmethylen an.

Eine günstigere Überlappung der π -Orbitale, aus einer Abnahme sterischer Hinderung resultierend, sollte zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit führen.

Endgültige Klärung wird von einer Röntgenstrukturanalyse des 9-(2-Thienylmethyl)-2,7-fluorendicarbonitrils, die bereits im Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin bearbeitet wird, erhofft.

Photoleitfähigkeitsmessungen orientierenden Charakters ergaben beim oligomeren 9-(2-Thienylmethyl)-2,7-bis(2-thienylvinyl)fluoren einen beachtlichen $I_{\text{Phot}}/I_{\text{D}}$ -Faktor von ca. 820.

Durch Umsetzung von TCNQ mit 1,4-Phenylbis(methylidin-9-fluoren) bzw. 1,4-Phenylbis(methylidin-2-brom-9-fluoren) wurden die unten wiedergegebenen Donator-Akzeptor-Komplexe erhalten.



Der Vergleich der quantitativen Elementaranalysen, der Farbe, der Werte der spezifischen Dunkelleitfähigkeiten und der Elektronenspektren der Komplexe mit denen der Ausgangsverbindungen beweist die Existenz dieser Donator-Akzeptor-Komplexe.

Die Werte der spezifischen Dunkelleitfähigkeit ($\sigma_{298K} = 2,0 \cdot 10^{-10}$ bzw. $8,3 \cdot 10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) übersteigen die der TCNQ-freien Aromaten um einen Faktor $\simeq 10^8$, liegen aber im Größenbereich des TCNQ ($\sigma_{298K} = 1,9 \cdot 10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$). Die Werte der Aktivierungsenergien dieser Komplexe liegen allerdings beträchtlich unter dem des TCNQ.

6. Literaturverzeichnis

1. A. Pochettino, Mem. Reale Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fisichi, Mat. Natur. 15 , 355 (1906)
2. J. Königsberger u. K. Schilling, Ann.Physik 32 , 179 (1910)
3. D.J. Carswell, J.Chem.Phys. 21 , 1890 (1953)
4. D.J. Carswell, J. Ferguson u.L.E. Lyons, Nature (London) 173 , 736 (1954)
5. A.G. Chynoweth u. W.G. Schneider, J.Chem.Phys. 22 , 1021 (1954)
6. J.J. Brophy u. J.W. Buttrely, Organic Semiconductors, Macmillan Co., New York (1964)
7. Y. Okamoto u. W. Brenner, Organic Semiconductors, Reinhold Publishing Co., New York (1964)
8. H.A. Pohl, Progress Solid State Chemistry, 316 (1964)
9. J.P. Suchet, Chemical Physiks of Semiconductors, D.van Nostrand Co. Ltd., London (1965)
10. E. Rexer (Herausgeber), Organische Halbleiter, Akademie-Verlag Berlin (1966)
11. F. Gutman u. L.E. Lyons, Organic Semiconductors, J. Wiley & Sons, Inc. New York (1967)
12. G. Kossmehl u. G. Manecke, Chemie-Ingenieur-Technik, 39 , 792-796 u. 1041-1046 (1967)
13. J.E. Katon, Organic Semiconducting Polymers, Marcel Deccer, Inc. New York (1968)
14. Ya. Paushkin, T.P. Vishniakova, A.F. Lunin u. S.A. Nizova, Inc. New York (1974)
15. H. Meier, Organic Semiconductors, Verlag Chemie (1974)
16. H.A. Pohl u. E.H. Engelhardt, J.Physic.Chem. 66 , 2085 (1962)
17. R.N. McDonald u. T.W. Campbell, J.Amer.Chem.Soc. 82 , 4669 (1960)
18. G.A. Lapitskii, S.M. Makin u. A.A. Berlin, Vysokomol. Soedin. A9 , 1274 (1967)

19. G. Kossmehl, M. Härtel u. G. Manecke, Makromol. Chem. 131 , 15 u. 37 (1970)
20. G. Manecke, D. Zerpner u. G. Kossmehl, Makromol.Chem. 147 , 35 (1971)
21. S. Lüttge, Dissertation, Freie Universität Berlin (1970)
22. M. Härtel, G. Kossmehl, G. Manecke, W. Wille, D. Wöhrle u. D. Zerpner, Angew.Makromol.Chem. 29/30 , 307 (1973)
23. G. Kossmehl, K.-H. Hatscher u. G. Manecke, Makromol.Chem. 176 , 539 (1975)
24. D.S. Acker, R.J. Harder, W.R. Hertler, W. Mahler, L.R. Melby, R.E. Benson u. W.E. Mockel, J.Amer.Chem.Soc. 82 , 6408 (1960)
25. G. Briegleb, Angew.Chem. 76 , 326 (1964)
26. H. Akamatu, H. Inokuchi u. Y. Matsunaga, Bull.Chem.Soc.Japan 29 , 213 (1956)
27. G. Manecke, W.E. Wille u. G. Kossmehl, Makromol.Chem. 160 , 111 (1972)
28. G. Manecke, D. Wöhrle u. G. Kossmehl, J.Polymer sci. Part C22 , 463 (1968)
29. G. Manecke u. D. Wöhrle, Makromol.Chem. 120 , 176 (1968)
30. H. Meier, J.Physic.Chem. 69 , 719 (1965)
31. G.B.F. Goff, Brit.Pat. 804 911 (1958)
32. H.-W. Krause u. W. Langenbeck, Fortschr.Chem.Forschung 6 , 327 (1966)
33. K.-H. Hatscher, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin (1972)
34. G. Kossmehl, K.-H. Hatscher u. G. Manecke, Vortrag : XXIII Intern. Sympos. On Macromolecules Madrid (1974)
35. U. Schöllkopf, Angew.Chem. 71 , 260 (1959)
36. G. Drehfahl u. K. Ponsold, Chem.Ber. 93 , 477 (1960)
37. A.A. Vansheidt u. M.G. Krakoviak, Vysokomol.Soedin. 5 , 805 (1963)
38. G. Wittig u. G. Geissler, Liebigs Ann.Chem. 580 , 44 (1953)
39. Deut.B.P. 943 648 (1956)

40. L. Horner, W. Klink u. H. Hoffmann, Chem.Ber. 96 , 3133 (1963)
41. L. Brooker u. F. White, J.Amer.Chem.Soc. 73 , 1094 (1952)
42. K. Friedrich u. H. Henning, Chem.Ber. 92 , 2944 (1959)
43. A.E. Sigrist, Helv.Chim.Acta 50 , 906 (1967)
44. C. Graebe u. H. Kraft, Ber. Deut.Chem.Ges. 39 , 801 (1906)
45. G. Wittig, H.D. Weigmann u. M. Schlosser, Chem.Ber. 94 , 676 (1961)
46. M. Schlosser u. K.F. Christmann, Liebigs Ann.Chem. 708 , 1 (1967)
47. H.J. Bestman u. O. Kratzer, Chem.Ber. 95 , 1894 (1962)
48. R.T. Brown, G.F. Smith, J.Poisson u. N. Kunesch, J.Amer. Chem.Soc. 95 , 5778 (1973)
49. N.B. Colthup, L.H. Daly u. S. Wiberley, Introduction to IR-and Raman Spectroscopy, Academic Press, New York (1964)
50. A. Sieglitz, Ber.Deut.Chem.Ges. 53 , 1240 (1920)
51. M.S. Newman, Org.Synth. 21 , 89 (1941)
52. T.van Es u. B. Staskun, J.Chem.Soc. (London), 5775 (1965)
53. L.E. Hinkel, E.E. Ayling u. J.H. Beynon, J.Chem.Soc, 339 (1936)
54. F. Weygand u. R. Mitgau, Chem. Ber. 88 , 3, 301 (1955)
55. A. Rieche, H. Gross u. E. Höft, Chem.Ber. 93 , 88 (1960)
56. D.C. Morrison, J. Org.Chem. 24 , 463 (1959)
57. D.H. Williams u. I. Fleming, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag , Stuttgart
58. G. Kossmehl, M. Härtel u. G. Manecke, Makromol.Chem. 131 , 15 (1970)
59. G. Drehfahl u. G. Plötner, Chem.Ber. 94 , 907 (1961)
60. H. Kuhn, Angew.Chem. 71 , 93 (1959)
61. H.A. Benesi u. J.H. Hildebrand, J.Am.Chem.Soc. 70 , 2832 (1948)
62. J. Douris u. A. Mathieu, Bull.Soc.Chim. France 9 , 3365 (1971)
63. C. Reid, J.Am.Chem.Soc. 78 , 3225 (1956)

64. K.D. Bartle u. D.W. Jones, J.Molecular Structure 1, 131 (1967-68)
65. K. Mislow, Einführung in die Stereochemie, Verlag Chemie, 121 (1967)
66. H. Günther, NMR-Spektroskopie, Eine Einführung, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1973)
67. M.Y. Sheikh, A.M. Duffield u. C. Djerassi, Organic Mass Spectr. 1, 259 (1968)
68. R.A.D. Johnstone u. S.D. Ward, J.Chem.Soc. (London) C, 2540 (1968)
69. C. Hamann, Physica Status Solidi (Berlin) 12, 483 (1965)
70. D.D. Eley u. G.D. Parfitt, Trans Faraday Soc. 51, 1529 (1959)
71. J.P. Suchet, Chemical Physics of Semiconductors, D.van Nostrand Co. Ltd., (London) (1956)
72. H. Meier: Die Photochemie der org. Farbstoffe, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg (1963)
73. J. Danhäuser u. G. Manecke, Makromol.Chem. 84, 238 (1965)
74. H.-J. Beer, Dissertation, Freie Universität Berlin, (1976)
75. L. Brandt, Dissertation, Freie Universität Berlin, (1975)

Lebenslauf

Am 10.04.1941 wurde ich, Karl-Heinz Hatscher, in Glatz/Schlesien als Sohn des Bäckermeisters Reinhard Hatscher und dessen Ehefrau Hildegard, geb. Krasel, geboren.

Im Herbst 1947 wurde ich in der Volksschule in Wilschdorf/Dresden eingeschult. Im März 1951 gelangte ich in die Bundesrepublik. Im Frühjahr 1958 verließ ich die Mittelschule in Bad Salzdetfurth/Niedersachsen mit dem Zeugnis der Mittleren Reife und arbeitete sechs Monate als Jungbergmann in Castrop-Rauxel. Im Herbst 1958 nahm ich im elterlichen Betrieb die Lehre des Bäckerhandwerks auf, die ich im März 1961 als Bäckergeselle beendete. Nach zweijährigem Besuch der privaten Abendoberschule Dr. Fackelmann in Berlin legte ich am 2. November 1965 mit Erfolg die Reifeprüfung als Externer ab.

Am 12.12.1965 wurde ich an der Freien Universität Berlin als Student der Chemie immatrikuliert. Am 5. Februar 1969 erhielt ich das Zeugnis der Vorprüfung zur Diplomprüfung. Im April 1971 legte ich die Diplomprüfung ab. Im Mai 1971 begann ich am Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Kossmehl meine Diplomarbeit: "Synthese einiger oligomerer Fluorenylvinylene", die ich am 2. Mai 1972 beendete. Seit Herbst 1972 bearbeite ich die vorliegende Dissertation am Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin, wo ich seit April 1971 in der Lehre als studentische Hilfskraft bzw. seit dem 1.01.1973 als Wissenschaftlicher Assistent tätig bin.

